# FRESENIUS'
# ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

131. BAND

DRITTES HEFT

MIT 3 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1950

Z. anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**
erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,**
**Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

**J. F. Bergmann**
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40599

**Springer-Verlag**
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 322070

**Vertriebsvertretungen im Ausland:**

| | |
|---|---|
| **Schweiz** | — Lange, Maxwell & Springer A.G., Schützenmattstr. 43, Basel |
| **Frankreich** | — Lange, Maxwell & Springer S.A., 24, Rue des Ecoles, Paris Ve |
| **England, U.S.A. und übriges Ausland** | — Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London W. C. 2 |

Band 131 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 3

**Originalabhandlungen.** Seite

**Odekerken, Jules M.,** Über die Empfindlichkeit und Spezifität von Anionenreaktionen . . . . . 165

**Njegovan, V.,** und **B. Morsan,** Über qualitative Fällungen bei extremen Konzentrationen VII. Über die formelreine Ausscheidung des Mangan(II)-ammoniumphosphates . . . . . 187

**Fischer, Walther,** Analyse von Pflanzenschutzmitteln. III. Dinitro-rhodanbenzol, Dinitro-trichlor-benzol, Trinitro-trichlor-benzol und Tetra-nitrocarbazol . . . . . 192

**Sack, Werner,** Quantitative Bestimmung von Natriumsulfat, Natriumsulfit, Natriumthiosulfat, Natriumsulfid und Natriumpolysulfid ($Na_2S_2$), Natriumoxyd und Natriumcarbonat nebeneinander . . . . . 199

Berichtigung. Bestimmung von $SO_3$ und $H_2SO_4$ im flüssigen Schwefeldioxyd 207

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

# Über die Empfindlichkeit und Spezifität von Anionenreaktionen*.

Von

JULES M. ODEKERKEN.

*(Eingegangen am 1. Februar 1950.)*

In Befolgung des CHARLOTschen Prinzips[2, 9] für den Nachweis der Kationen wurde eine Methode entwickelt, um die Anionen nebeneinander ohne Gruppentrennungen nachzuweisen.

Untersucht wurden die in der Literatur erwähnten Reaktionen auf: $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$, $ClO_3^-$, $BrO_3^-$, $JO_3^-$, $S^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NO_2^-$, $PO_4^{3-}$, $AsO_4^{3-}$, $AsO_3^{3-}$, $SiO_3^{2-}$, $BO_3^{3-}$, $CO_3^{2-}$, $CrO_4^{2-}$, $CN^-$, $CNS^-$, $Fe(CN)_6^{4-}$ und $Fe(CN)_6^{3-}$.

Neben der Empfindlichkeit wurde die Spezifität bzw. Selektivität bestimmt und versucht störende Einflüsse der anderen Anionen auszuschalten.

Ferner wurden die Reaktionen „1:100" ausgeführt, d. h. es wurde geprüft, inwieweit es möglich ist, 1 mg des betreffenden Anions neben 100 mg eines anderen Anions in einem Volumen von 1 ml nachzuweisen. Das Ergebnis der Untersuchungen ist, daß nun erprobte Nachweisreaktionen mit einem möglichst weiten Anwendungsbereich zur Verfügung stehen.

## Fluorid.

Mit der Ätzprobe auf Glas[1, 3] ist es nicht immer leicht, die Anwesenheit von Fluorid festzustellen, weil die Reaktion nicht sehr empfindlich ist.

Besser ist die Reaktion, die sich auf die Entfärbung des roten Zirkon-Alizarinlacks durch Fluorid gründet [1, 3, 4]. Die Ausführung im Reagensglas ist empfindlicher als die auf Papier.

$ClO_3^-$, $BrO_3^-$, $JO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $AsO_4^{3-}$, und konzentrierte Lösungen von $SO_3^{2-}$, $CrO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$ entfärben ebenfalls die rote Verbindung, teils infolge Oxydation des Alizarins, teils infolge Komplexbildung mit $Zr^{4+}$.

Ich habe versucht, die Störungen durch die Anionen durch Zugabe von Hydrazinsulfat[3] oder mit $AgNO_3$ zu beseitigen. Die Fällung mit $AgNO_3$ in ganz schwach alkalischer Lösung ist dem Hydrazinzusatz

* Zusammenfassung einer von der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen genehmigten Dissertation. Herrn Prof. Dr. A. SCHLEICHER danke ich bestens für seine Ratschläge bei der Arbeit und seine Bemühungen zur Einreichung bei der Fakultät für allgemeine Wissenschaften an der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule zu Aachen.

vorzuziehen; die $ClO_3^-$- und $SO_4^{2-}$-Störung werden aber in dieser Weise nicht beseitigt. Dagegen lassen sich durch Zugabe von $NaNO_2$ und $BaCl_2$ in saurer Lösung sämtliche Störungen ausschalten, da die störenden Anionen entweder reduziert oder gefällt werden. Die Reaktionen 1:100 sind alle positiv.

### Chlorid.

Die Reaktion, bei der man $Cl^-$ durch Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ und $H_2SO_4$ als $CrO_2Cl_2$ austreibt, und das durch Verseifung gebildete Chromat nachweist, ist wenig brauchbar.

$F^-$ und $ClO_3^-$ geben dieselbe Reaktion, außerdem bilden Anionen, die mit $H_2SO_4$ eine Gasentwicklung geben, eine erhebliche Störung, indem die entweichenden Gase Chromsäure mitreißen und so Chlorid vorgetäuscht wird. Viele Anionen verhindern den Chloridnachweis, wenn sie in größerer Menge zugegen sind.

Die blauen Oxydationsprodukte der Einwirkung von $Cl_2$ auf Anilin und o-Toluidin, ermöglichen einen sehr schönen Chloridnachweis[1, 4, 10]. Man oxydiert Chlorid am besten im Tiegel durch gelindes Erwärmen mit $KMnO_4$ und $H_2SO_4$ und fängt das entweichende $Cl_2$ in einem aufgelegten, mit dem Reagens befeuchteten Filtrierpapier auf.

*Andere Anionen* zeigen keine ähnliche Reaktion. $Br^-$, $J^-$, $CN^-$ und $CNS^-$ stören, wenn sie in der 100fachen Menge zugegen sind. Diese Störungen werden aber beseitigt, wenn man erst mit $KMnO_4$ + 30%iger Essigsäure eindampft und dann die Reaktion ausführt. Bei Gegenwart von Bromid dampft man am besten zweimal ein. $ClO_3^-$ + Reduktionsmittel geben eine negative Reaktion.

### Bromid.

Für die Reaktionen mit fuchsinschwefliger Säure unter Bildung einer blauen Farbe[3] und mit Fluorescein unter Eosinbildung[11] muß Bromid zunächst zu freiem Brom oxydiert werden. Die Oxydation wird im Tiegel ausgeführt und $Br_2$ auf einem mit dem Reagens befeuchteten Filtrierpapier aufgefangen. Von den verschiedenen zur Oxydation empfohlenen Methoden[1, 3, 4] erwies sich $KMnO_4$ + 10%ige Essigsäure am besten geeignet. Als Reagens ist Fluorescein empfindlicher als Fuchsin.

Jodid bildet rotes Jodeosin. Man beseitigt Jod vor Ausführung der Reaktion durch Kochen mit $NaNO_2$ + 10%iger Essigsäure.

Cyanid und Rhodanid stören, wenn sie in 100facher Menge zugegen sind. Cyanid wird durch Eindampfen mit 10%iger Essigsäure zur Trockne entfernt, Rhodan fällt man mit $Cu^{2+}$ in neutraler Lösung und prüft auf Brom im Filtrat.

$BrO_3^-$ stört nicht, auch wenn daneben noch $SO_3^{2-}$ oder $NO_2^-$ in der Lösung vorhanden ist.

Diese werden, da man $KMnO_4$ vor dem Ansäuren zusetzt, erst oxydiert, so daß $BrO_3^-$ nicht reduziert werden kann, und keine positive Bromidreaktion auftritt.

Wenn aber z. B. $BrO_3^-$ + $J^-$ anwesend sind, wird $BrO_3^-$ beim Ansäuern reduziert und täuscht später Bromidanwesenheit vor. In diesem Fall ist also eine $Br^-$-$BrO_3^-$-Trennung erforderlich. Die Trennung mit $AgNO_3$ in $HNO_3$-Lösung[8], die dafür vielfach empfohlen wird, können wir nicht brauchen. $BrO_3^-$ ist bei dieser Säurestärke ein starkes Oxydationsmittel, das mit etwa vorliegenden Reduktionsmitteln sofort reagieren würde. Man kann aber die Fällung in neutraler oder alkalischer Lösung durchführen, wenn man dafür sorgt, daß ein drittes Anion anwesend ist, dessen Silbersalz ein Löslichkeitsprodukt besitzt, das bei dem herrschenden $p_H$ zwischen den Löslichkeitsprodukten von AgBr und $AgBrO_3$ liegt, so daß das überschüssige $Ag^+$, das nicht mehr mit $Br^-$ ausfallen kann, beseitigt wird. Sowohl $OH^-$ wie $Cl^-$ erwiesen sich als „Schutzanion" brauchbar.

Der Niederschlag wird mit $HNO_3$ (1:1) warm ausgewaschen und mit etwas 4 n Schwefelsäure und genügend Zink einige Minuten behandelt, abfiltriert und die Lösung auf $Br^-$ untersucht.

Etwa anwesendes $J^-$ wird aber erst mit $NaNO_2$ + 10%iger Essigsäure ausgekocht. Wenn man nicht genügend Zink zur Reduktion zugesetzt hat, so kann es vorkommen, daß auch $Br^-$ als $Br_2$ entweicht, denn durch noch vorhandenes $H_2SO_4$ ist auch $NaNO_2$ in der Lage, $Br^-$ zu oxydieren, während $ZnSO_4$ diese Störung nicht gibt.

### Jodid.

Die Reaktion mit Quecksilberammoniumnitrat[12] und die katalytische Beeinflussung der $Ce^{4+}$-Reduktion mit dreiwertigem Arsen[3] sind wenig geeignet.

Besser kann man $J^-$ oxydieren ($NaNO_2$) und das freie Jod mit Chloroform oder Stärke nachweisen[4, 5].

Die Oxydation führen wir nicht in HCl-Lösung, sondern in $CH_3COOH$-Lösung aus, da $CNS^-$ in dieser Lösung nicht stört.

*Andere Anionen* zeigen keine ähnliche Reaktion. Cyanid in 100facher Menge stört, wenn man aber zunächst NaOH + $FeSO_4$ hinzufügt, ist die Störung infolge Komplexbildung aufgehoben.

Wenn $JO_3^-$ und Reduktionsmittel vorliegen, ist eine $J^-$/$JO_3^-$-Trennung erforderlich (siehe bei $Br^-$/$BrO_3^-$-Trennung).

### Chlorat.

Auf die Bildung von $ClO_2$ mit konzentrierter Schwefelsäure[5] kann man keinen einwandfreien Nachweis gründen. Außerdem ist diese Reaktion nicht empfindlich. Die blauen Verbindungen, die mit Diphenylamin[1] oder Anilin[13] entstehen, werden auch durch viele andere oxydierende Anionen gebildet. Auch das violette Manganiphosphat mit $MnSO_4$ in $H_3PO_4$-Lösung[3] ist für $ClO_3^-$ nicht spezifisch, da verschiedene andere Anionen ebenfalls braunviolette oder blauviolette Farben bilden.

Am meisten geeignet für den Chloratnachweis erwies sich eine Reduktion mit $NaNO_2$ in saurer Lösung und Nachweis des gebildeten $Cl^-$ mit $AgNO_3$[1, 8].

Neben den Anionen, die in saurer Lösung mit $Ag^+$ eine Fällung geben, müssen auch $BrO_3^-$ und $JO_3^-$ entfernt werden, weil diese ebenfalls reduziert werden und dann schwerlösliche Silbersalze bilden.

Wenn man erst mit $AgNO_3$ in ganz schwach alkalischer (Phenolphtalein) Lösung fällt, so sind die störenden Anionen verschwunden. Das Filtrat wird angesäuert, zur Reduktion wird $NaNO_2$ zugesetzt und $Cl^-$ als AgCl gefällt.

*Andere Anionen* zeigen keine ähnlichen Reaktionen. Sie stören auch in 100facher Menge nicht.

### Bromat.

Die Reaktion mit einer 2%igen $MnSO_4$-Lösung (mit 1 Tr. $H_2SO_4$ angesäuert[3]) unter Bildung von Braunstein ist nicht empfindlich. Überdies bildet Ferricyanid eine erhebliche Störung, da es mit Mangan(II)-Ionen ebenfalls eine braune Fällung gibt. Die Reaktionen 1 : 100 sind negativ.

Die Reaktion mit dem Schiffschen Reagens (0,1%iger Lösung von fuchsinschwefliger Säure[8, 3]) unter Bildung einer blauen Farbe mit Bromat ist auch nicht empfindlich und wird außerdem durch $JO_3^-$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ und $CrO_4^{2-}$, die ebenfalls gefärbte Verbindungen bilden, stark gestört.

Deshalb habe ich, mit gutem Erfolg, eine Reaktion zu entwickeln versucht und dabei die Eosinbildung von Fluorescein mit freiem Brom ausgenützt. Unter den verschiedenen Reduktionsmitteln, die $BrO_3^-$ zu freiem $Br_2$ reduzieren, erwies sich $FeSO_4$ in schwach alkalischer Lösung am besten brauchbar. Das Arbeiten in schwach alkalischer Lösung ist vorteilhaft, da hier die Gefahr einer Störung durch $Br^-$ nicht besteht. Anderseits aber liegt das Redoxpotential $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ bei diesem $p_H$-Wert so niedrig, daß $BrO_3^-$ noch als Oxydationsmittel reagiert.

Das freiwerdende $Br_2$ wird in der Lösung nachgewiesen, also ohne auszutreiben.

Man darf die Fluoresceinlösung nicht zu stark alkalisch machen, da man sonst die rote Farbe neben den Niederschlägen von $Fe(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$ nicht so gut sehen kann und die Reaktion an Empfindlichkeit verliert.

Von *anderen Anionen* geben $JO_3^-$ und $CNS^-$ ebenfalls Rotfärbung, $S^{2-}$ färbt schwarz, $Fe(CN)_6^{4-}$ und $Fe(CN)_6^{3-}$ färben blau. In neutraler Lösung kann man die Störungen durch $JO_3^-$, $SCN^-$ und $S^{2-}$ beseitigen, indem man mit $Pb^{2+}$ fällt. Zur Beseitigung von $Fe(CN)_6^{3-}$ nimmt man $Cd^{2+}$.

*Reaktionen 1:100.* Es stören $F^-$, $SO_3^{2-}$, $S^{2-}$, $SCN^-$. Wenn man $F^-$ in neutraler Lösung mit $Ca^{2+}$ ausfällt, ist die Reaktion 1 $BrO_3^-$ : 100 $F^-$ positiv.

Die stark reduzierenden Anionen ($SO_3^{2-}$, $S^{2-}$ und $SCN^-$) machen den Bromatnachweis unmöglich.

### Jodat.

Eine spezifische Nachweisreaktion ist nicht bekannt.

Das Vorliegen von Jodat kann man an einer Jodausscheidung durch Reduktion erkennen[3, 14].

Zur Reduktion nimmt man KSCN[4, 8]; man muß aber darauf achten, daß man nicht zuviel Reagens braucht, weil die Empfindlichkeit sonst stark abnimmt, Das gebildete $J_2$ kann man mit $CHCl_3$ nachweisen. Anstatt Rhodanid sind auch andere Reduktionsmittel ($Fe(CN)_6^{4-}$, $AsO_3^{3-}$) brauchbar; man erreicht aber dadurch keine Verbesserung.

*Andere Anionen.* Nitrit bildet mit Rhodanid rotes Nitrosylrhodanid, löslich in $CHCl_3$. In diesem Fall kann man $K_4Fe(CN)_6$ anstatt KSCN als Reduktionsmittel anwenden.

*Reaktionen 1:100.* Die 100fachen Mengen $SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ und $S^{2-}$ machen den $JO_3^-$-Nachweis zweifelhaft, $CN^-$ und $SCN^-$ verhindern ihn.

Bei Anwesenheit von $NO_2^- + SCN^-$, oder $J^- +$ Oxydationsmittel ist eine $J^-/JO_3^-$-Trennung erforderlich, da in diesen Fällen schon ohne $JO_3^-$ eine rote Chloroformschicht auftritt.

### Sulfid.

Die Bildung von Methylenblau aus Dimethyl-p-phenylendiaminsulfat und $FeCl_3$ in 4%iger Salzsäure[15] ist unzuverlässig. Die Jodazidreaktion[3] ist nicht spezifisch ($S_2O_3^{2-}$; $SCN^-$).

Besser sind die Reaktionen mit Bleiacetat unter Bildung von PbS und die Reaktion mit Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung unter Bildung einer intensiv violettroten Farbe[3].

Die Reaktion mit Bleiacetat muß man in saurer Lösung ausführen, um das Mitfällen anderer Anionen soviel wie möglich zu verhindern, erreicht aber dadurch, daß $S^{2-}$ manchmal (z. B. bei Gegenwart oxydierender Anionen) nicht mehr nachweisbar ist. Die Nitroprussidnatriumreaktion ist daher besser geeignet.

*Andere Anionen* geben keine ähnliche Reaktion.

$SO_3^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ und $JO_3^-$ in 100fachem Überschuß verhindern den Sulfidnachweis.

### Sulfit.

Die Reaktion mit $Ni(OH)_2$, das durch katalytischen Einfluß von $SO_2$ oxydiert wird und dann Benzidinblau bildet[3], ist ziemlich umständlich, tückisch und nicht spezifisch.

Auch eine Oxydation zu $SO_4^{2-}$ mit $H_2O_2$ und Nachweis mit $BaCl_2$[1] ist wenig geeignet.

Nitroprussidnatrium bildet mit Sulfit eine schwach rötliche Färbung, die sich wesentlich verstärkt durch Zusatz einer gesättigten $Zn^{++}$-Lösung und einigen Tropfen Kaliumferrocyanidlösung[1, 3]. $S^{2-}$ stört aber stark in neutraler und schwach alkalischer Lösung, indem es ebenfalls mit Nitroprussidnatrium reagiert. Nach dem Ansäuern ist aber $SO_3^{2-}$ vielfach nicht nachweisbar (z. B. in Gegenwart von $S^{2-}$, $JO_3^-$, $BrO_3^-$, $Fe(CN)_6^{3-}$).

Die Entfärbung der grünblauen Lösung von Malachitgrün[4, 8, 16] durch Sulfit ist zum Nachweis am besten geeignet. Diese Reaktion ist stark $p_H$-abhängig; Säuren und Basen entfärben ebenfalls Malachitgrünlösung.

Die Störung durch $CN^-$ und $S^{2-}$ läßt sich beseitigen durch Zusatz von festem $ZnSO_4$ und Ausführung der Reaktion ohne zu filtrieren. Die Empfindlichkeit sinkt aber stark.

Andere Anionen stören auch in 100fachem Überschuß nicht.

### Thiosulfat.

Die Reaktion mit $HgCl_2$[3] ist nicht empfindlich. Den Nachweis mit $Ni(OH)_2$ + Benzidin habe ich schon bei Sulfit besprochen. Mit Nickeläthylendiaminkomplex (violetter Niederschlag)[17] erreicht man nur eine gute Empfindlichkeit, wenn man mehrere Stunden wartet.

Die Reaktion mit Nitroprussidnatrium und Kaliumferricyanid[7] habe ich gar nicht reproduzieren können.

Die Reaktion mit $AgNO_3$ (Fällung von $Ag_2S$) ist empfindlich.

Viele Anionen werden ebenfalls gefällt. $S^{2-}$ gibt dieselbe Reaktion, während viel $CrO_4^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ und $Fe(CN)_6^{3-}$ durch die Bildung gefärbter Niederschläge beim Nachweis geringer Mengen Thiosulfat störend wirken können. Man kann diese Störungen durch Fällung mit $Pb^{2+}$ in essigsaurer oder mit $Cd^{2+}$ in neutraler Lösung beseitigen. Zusatz von Essigsäure kann aber unter Umständen ($S_2O_3^{2-} + NO_2^- + J^-$) weniger geeignet sein, so daß eine Fällung mit $Cd^{2+}$ vorzuziehen ist. Der $S_2O_3^{2-}$-Nachweis erfolgt im Filtrat.

Kochen erhöht die Empfindlichkeit. Wenn man am Schluß etwas KCN-Lösung zusetzt, so wird auch der Nachweis von wenig $S_2O_3^{2-}$ neben vielen anderen mit $Ag^+$ ausfallenden Anionen bequemer, indem nur $Ag_2S$ ungelöst bleibt und daher gut erkannt werden kann.

Neben der 100fachen Menge $Fe(CN)_6^{3-}$ ist der Thiosulfatnachweis unsicher.

### Sulfat.

Die Empfindlichkeit des Sulfatnachweises durch Entfärbung von Ba-rhodizonat[3] ist sehr stark abhängig von den Konzentrationen an $Ba^{2+}$ und an Rhodizonat.

Beide Konzentrationen soll man so niedrig wie möglich halten. Zusatz von Säure verringert die Empfindlichkeit merklich. Unter den Versuchsbedingungen, mit denen man eine ziemlich gute Empfindlichkeit erreicht, geben aber viele andre Anionen auch eine Entfärbung oder Verdeckung (durch Ausfallen von weißen Niederschlägen) der rotbraunen Niederschläge.

Versucht man diese Störungen durch Erniedrigung des $p_H$-Wertes (Essigsäure) aufzuheben, so zeigt sich, daß die große Empfindlichkeitseinbuße die Reaktion unbrauchbar macht.

Bei der Reaktion mit $KMnO_4$ unter Bildung von violetten Mischkristallen[4, 18] stören nicht nur Anionen, die mit $Ba^{2+}$ ausfallen, sondern auch Reduktionsmittel.

Wenn man die Bildung von $BaSO_4$ ohne Hilfsmittel vornimmt, hat man den Vorteil, daß man bei höherer Säurestärke arbeiten kann, so daß andere Anionen ($JO_3^-$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $PO_4^{3-}$ usw.) nicht ausfallen.

*Andere Anionen.* $S^{2-}$ und $S_2O_3^{2-}$ stören durch Schwefelabscheidung. $SO_3^{2-}$ gibt meist wegen eines geringen Gehaltes an $SO_4^{2-}$ (Oxydation) eine Trübung.

Die Störung durch $S^{2-}$ und $S_2O_3^{2-}$ wird durch Ansäuern, Kochen und Abfiltrieren aufgehoben.

Weitere Anionen stören auch in 100fachem Überschuß nicht.

### Nitrat.

Die Diphenylaminreaktion[3] und die Ringreaktion mit $FeSO_4$[3] sind nicht spezifisch, viele andere Anionen geben die gleiche oder eine ähnliche Reaktion.

Nach Reduktion mit Zn, Al usw. kann man Nitrat in Form von Nitrit mit alkoholischer Indollösung (Bildung von rotem Nitrosoindol[4, 19]) oder mit essigsaurem α-Naphthylamin-Sulfanilsäure-Reagens[3] nachweisen. Die letzte Reaktion ist sehr empfindlich.

*Andere Anionen.* $NO_2^-$ gibt dieselbe Reaktion. $F^-$, $SO_4^{2-}$, $CO_3^{2-}$ und $Cl^-$ geben eine geringe Rotfärbung, $Fe(CN)_6^{3-}$ und $CrO_4^{2-}$ eine geringe Blaufärbung.

Da die Empfindlichkeit des $NO_2$-Nachweises sehr groß ist, kann man diese Störungen (außer durch $NO_2^-$) leicht aufheben, indem man die Probelösung verdünnt, bevor man die Reaktion ausführt.

Nitrit kann mit Harnstoff oder mit Natriumazid entfernt werden. Mit Harnstoff muß man aber zur völligen Zersetzung des Nitrits unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure längere Zeit kochen, während Natriumazid in essigsaurer Lösung die Lösung schon nitritfrei macht, wenn nur eben bis zum Kochen erwärmt wird.

In 100fachem Überschuß verhindern $S^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $SCN^-$ und $CrO_4^{2-}$ den Nitratnachweis. Man kann diese Störungen aber durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von $H_2O_2$ aufheben. Nachher wird verdünnt und die Reaktion unter Reduktion ausgeführt.

$H_2O_2$ verbessert überdies den Nitratnachweis, da es ein Anhalten der Rotfärbung bewirkt.

### Nitrit.

Der Nachweis mit Indol wird durch den 100fachen Überschuß an $BrO_3^-$, $JO_3^-$, $SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ oder $Fe(CN)_6^{4-}$ verhindert.

Der sehr empfindliche Nachweis mit α-Naphthylamin und Sulfanilsäure ist daher vorzuziehen.

*Andere Anionen.* $F^-$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ und $CO_3^{2-}$ geben mit dem Naphthylamin-Sulfanilsäure-Reagens eine schwache Rotfärbung, $Fe(CN)_6^{3-}$ und $CrO_4^{2-}$ eine Blaufärbung.

Die Intensitäten dieser Färbungen sind aber viel geringer als die von Nitrit verursachte Rotfärbung. Man kann also, ebenso wie bei

der Nitratreaktion soweit verdünnen, bis die störenden Anionen keine Reaktion mehr geben. Sie stören dann auch in 100facher Menge nicht.

Weitere Anionen stören ebenfalls nicht.

### Phosphat.

Bei den meist benutzten Reaktionen beruht der Nachweis auf der Bildung eines schwerlöslichen, citronengelben Salzes der komplexen Phosphormolybdänsäure. Das komplex gebundene Molybdat besitzt ein erhöhtes Oxydationsvermögen, z. B. gegenüber Benzidin[8, 3]. Der Gebrauch von Benzidin ist aber nicht zu empfehlen, weil viele andere Anionen ebenfalls Blaufärbung hervorrufen.

Am besten kann man den Nachweis auf die Bildung eines gelben Niederschlags gründen; sowohl das Ammoniumsalz wie das Chininsalz sind schwerlöslich.

Die Methode mit Chininsulfat[20, 4] wird durch mehrere Anionen gestört und gibt etwas blassere Niederschläge, die nicht so charakteristisch sind wie das gelbe Ammoniumsalz.

Die Reagenslösung wird mit Weinsäure versetzt, um das Ausfallen von Arsenat zu verhindern. Die Empfindlichkeit wird dadurch etwas herabgesetzt.

*Andere Anionen* geben keine ähnliche Reaktion.

Es geben aber viele Anionen eine Farbe oder einen gefärbten Niederschlag ($Br^-$, $J^-$, $BrO_3^-$, $JO_3^-$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $SCN^-$).

Durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure vor Ausführung der Reaktion werden die Störungen beseitigt. Ferro- und Ferricyanid geben dann aber stark blau gefärbte Zersetzungsprodukte. Daher werden diese Anionen vorher mit Zinkacetat gefällt.

*Reaktionen 1:100.* Alle positiv.

### Arsenat und Arsenit.

Die Reaktion mit $SnCl_2$ [3] ist wohl spezifisch aber nicht empfindlich. Der Nachweis mit $(NH_4)_2MoO_4$[1] ist auch nicht empfindlich, überdies gibt $PO_4^{3-}$ eine ähnliche Reaktion. Die Trennung $AsO_4^{3-}$-$PO_4^{3-}$ mit $Pb^{2+}$ gibt bei kleineren Mengen $PO_4^{3-}$ keinen guten Erfolg. Empfindlich und spezifisch ist der Arsennachweis über $AsH_3$.

Man reduziert mit Aluminium in alkalischer Lösung, da hier kein $SbH_3$ entsteht und prüft mit $HgCl_2$-Papier[3, 9].

*Andere Anionen* stören auch in 100fachem Überschuß nicht.

### Silicat.

Bei der Überführung in $SiF_4$ und Nachweis als $SiO_2 \cdot aq$[5, 3, 8] erreicht man keine große Empfindlichkeit. Auch ist die Empfindlichkeit stark abhängig von der zugesetzten Menge $CaF_2$ bzw. NaF.

Der Nachweis mit $HNO_3$ und $(NH_4)_2MoO_4$ unter Bildung einer gelben Heteropolysäure[5, 3] ist empfindlich, aber zu wenig charakteristisch. Die Reaktion mit $(NH_4)_2MoO_4$ und Benzidin[3] gründet sich auf das erhöhte Oxydationsvermögen der gelben Silicomolybdänsäure. Es entsteht Molybdänblau und ein blaues chinoides Produkt aus Benzidin. $PO_4^{3-}$, $AsO_4^{3-}$ und viele andere Anionen ($BrO_3^-$, $CrO_4^{2-}$, $ClO_3^-$, $JO_3^-$ usw.) geben aber auch eine Blaufärbung, während verschiedene andere Anionen eine andere Farbe hervorrufen.

Besser ist es, das Benzidin nicht anzuwenden und als Reduktionsmittel Stannitlösung zu brauchen[21]. Man führt die Reaktion am besten in essigsaurer Lösung aus.

*Andere Anionen.* $PO_4^{3-}$ und $AsO_4^{3-}$ stören. $Fe(CN)_6^{4-}$ gibt mit $(NH_4)_2MoO_4$ einen braunen Niederschlag, der aber nicht stört, weil er sich in Stannit löst.

Merkwürdig ist, daß $PO_4^{3-}$ und $AsO_4^{3-}$ im Gegensatz zu $SiO_3^{2-}$ die Reaktion in essigsaurer Lösung mit wenig $(NH_4)_2MoO_4$ nicht geben, wenn sie in konzentrierter Lösung vorliegen. Die Reaktion scheint nicht vor sich zu gehen, wenn nicht genügend Molybdat anwesend ist, um alle Phosphorsäure oder Arsensäure in die Heteropolysäure überzuführen. Es handelt sich jedenfalls nicht um einen Mangel an $NH_4^+$. Anderseits kann auch viel $PO_4^{3-}$ oder $AsO_4^{3-}$ die sehr empfindliche Reaktion auf $SiO_3^{2-}$ völlig negativ verlaufen lassen. Verdünnt man die Lösung und führt man dann die Reaktion aus, so wird sie positiv (Reaktion des $PO_4^{3-}$ oder $AsO_4^{3-}$). Eine Aufhebung der $PO_4^{3-}$- oder $AsO_4^{3-}$-Störung ist daher erforderlich. Zusatz von Oxalsäure zur Zerlegung der störenden Komplexe[3] gibt Verbesserung, reicht aber nicht ganz aus.

Mehr Erfolg habe ich mit Bleiacetat zusammen mit Natriumacetat gehabt. Die Empfindlichkeit der Reaktion geht aber etwas zurück.

Die Behandlung mit Bleiacetat ist auch nötig, wenn $SiO_3^{2-}$ neben $F^-$ oder $CrO_4^{2-}$ nachgewiesen werden muß. Diese Reaktionen verlaufen ohne Vorbehandlung negativ. Die $F^-$-Störung ist durch Komplexbildung mit $Zr^{4+}$, die $CrO_4^{2-}$-Störung durch Reduktion mit $NaNO_2$ und $H_2SO_4$ am besten aufzuheben. In beiden Fällen aber reicht eine Behandlung mit Bleiacetat auch aus.

*Reaktionen 1:100.* Alle positiv.

## Borat.

Die Rotbraunfärbung des Kurkumapapiers mit nachfolgender Schwarzfärbung durch Lauge[3] ist wohl empfindlich. Die Reaktion ist aber in vielen Fällen nicht durchzuführen, weil viele Anionen (z. B. $ClO_3^-$, $BrO_3^-$, $JO_3^-$, $NO_2^-$) eine Entfärbung des Kurkumapapiers hervorrufen.

Die grüne Flamme des Borsäuremethylesters[1, 5] bildet keine empfindliche Reaktion. Auch die Chinalizarinreaktion unter Bildung eines violettblauen innerkomplexen Borsäureesters[3] ist nicht brauchbar. Eine 0,1%ige Chinalizarinlösung[1]

ist zu wenig empfindlich, besser nimmt man eine 0,01%ige. Viele andre Anionen ($AsO_3^{3-}$, $Br^-$, $J^-$, $ClO_3^-$, $BrO_3^-$, $JO_3^-$, $NO_3^-$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $CrO_4^{2-}$) geben aber eine ähnliche oder andere störende Farbe. Glühen des Trockenrückstandes[3] reicht nicht immer aus. Besser ist eine Behandlung mit Hydrazinsulfat, obwohl auch dann die Reaktion noch nicht ganz störungsfrei ist.

Den besten Nachweis für $BO_3^{3-}$ bildet die Mannitreaktion[22]. Es entsteht eine Verbindung, die wesentlich stärker sauer reagiert. Mannit ist besser als Glycerin. Als $p_H$-Indicator nimmt man aber nicht Bromthymolblau[4], weil sonst der Nachweis von $BO_3^{3-}$ neben viel $CrO_4^{2-}$, $AsO_4^{3-}$, $AsO_3^{3-}$ und $PO_4^{3-}$ nicht gut gelingt. Besser kann man das bei einem höheren $p_H$-Wert umschlagende Phenolphthalein verwenden.

*Andere Anionen* stören auch in 100fachem Überschuß nicht.

## Carbonat.

Eine empfindliche und spezifische Nachweisreaktion für Carbonat ist nicht bekannt. Dazu kommt noch, daß bei einem Carbonatnachweis die Kohlensäure aus der Luft störend wirkt.

Meistens wird die Reaktion gebraucht, bei welcher eine durch Phenolphthalein rot gefärbte Natriumcarbonatlösung durch freie Kohlensäure entfärbt wird[3]. Die Probelösung wird im Tiegel mit verdünnter $H_2SO_4$ versetzt und das entweichende $CO_2$ auf einem Filtrierpapier, befeuchtet mit dem Reagens, aufgefangen. Die Reaktion ist nicht empfindlich, und überdies geben Blindproben nach mehreren Minuten auch eine langsame Entfärbung.

$S^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $NO_2^-$, $CN^-$ und $SCN^-$ geben eine positive Reaktion. Die schwefelhaltigen Anionen kann man durch Zugabe einer Spatelspitze $K_2Cr_2O_7$ vor dem Ansäuern unschädlich machen.

Die Nitritstörung wird durch Zugabe von Anilinchlorhydrat aufgehoben, während Cyanid und Rhodanid nach Zugabe von gesättigter $HgCl_2$-Lösung keine Reaktion mehr geben.

Die *Reaktionen 1:100* fallen in vielen Fällen zweifelhaft oder negativ aus; die Entfärbung dauert zu lange, so daß der Unterschied mit den Blindproben nicht deutlich ist. Bei Ausführung im Verhältnis 5:100 sind aber alle Reaktionen positiv.

## Chromat.

Die Diphenylcarbazidreaktion[3] bildet eine empfindliche und spezifische Reaktion auf Chromat. Ihre Empfindlichkeit hängt aber sehr von der Säurestärke ab. Die Reaktion kann auch zum Nachweis von $Cr^{3+}$ dienen[13, 8, 9].

*Andere Anionen* geben keine gleichartige Reaktion.

Neben viel $J^-$, $S^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $NO_2^-$ und $AsO_3^{3-}$ kann man $CrO_4^{2-}$ nicht ohne weiteres nachweisen. Wenn man aber die Reduktion von $CrO_4^{2-}$ beim Ansäuern verhindert, werden die Störungen beseitigt.

Dazu kann man mit gutem Erfolg $KClO_3$ verwenden. Die Reduktionsmittel werden dadurch unschädlich gemacht und $CrO_4^{2-}$ ist in allen Fällen nachweisbar.

### Cyanid.

Die Bildung von Berliner Blau durch Kochen mit Natronlauge und $FeSO_4$ und darauffolgendem Ansäuern und $FeCl_3$-Zusatz[5] ist nicht empfindlich, außerdem stören $CNS^-$, $Fe(CN)_6^{4-}$ und $Fe(CN)_6^{3-}$.

Etwas empfindlicher ist die Überführung in $CNS^-$ durch Eindampfen mit $(NH_4)_2S_2$ und Nachweis mit $Fe^{3+}$[5]. Es stören aber $CNS^-$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $CrO_4^{2-}$ und in geringerem Maße $NO_2^-$.

Sehr gut brauchbar ist die Reaktion, bei der man HCN austreibt und in einem Filtrierpapier auffängt, das mit Kupferacetat-Benzidinacetatreagens befeuchtet ist. Es entsteht eine Blaufärbung, weil Benzidin durch das Kupfer(II)-Ion oxydiert wird[3]. Es empfiehlt sich, HCN nicht mit Mineralsäure, sondern mit $NaHCO_3$ auszutreiben, so daß verschiedene Anionen, die leicht mit Benzidin reagieren, keinen Einfluß haben. Die anderen Anionen zeigen diese Reaktion nicht. Bei den Reaktionen 1 : 100 verhindern $Fe(CN)_6^{3-}$ und $S^{2-}$ den Cyanidnachweis. Bei Ferricyanid handelt es sich um eine Umsetzung in $Fe(CN)_6^{4-}$, so daß $CN^-$ nicht mehr nachzuweisen ist. Die Sulfidstörung beruht höchstwahrscheinlich auf einem Einfluß auf das Reagens. Durch Fällung mit $Cd(NO_3)_2$ und Austreiben von HCN ohne Zusatz von $NaHCO_3$ kann man die Sulfidstörung aufheben. Fällung mit CdO mit darauffolgendem Austreiben von HCN mit $NaHCO_3$ führt nicht zum Ziel.

Am besten eignet sich für den Nachweis von Cyanid die Reaktion, die sich auf das Lösen von CuS in KCN gründet[3]. Sie ist nicht nur empfindlicher als die Benzidinreaktion, sondern wird auch nicht durch $S^{2-}$ gestört. Blausäure wird nicht in Freiheit gesetzt und die Ausführung kostet wenig Zeit.

Die Kupfersulfidsuspension darf nicht sauer, aber auch nicht zu stark ammoniakalisch sein.

Andere Anionen verhalten sich negativ. ($S^{2-}$ in konzentrierter Lösung gibt eine schwache Aufhellung.)

$Fe(CN)_6^{3-}$ in 100fachem Überschuß verhindert den CN-Nachweis.

### Rhodanid.

Die Katalyse der Jodazidreaktion[3], die Überführung in HCN und Nachweis mit Kupferacetat und Benzidin[3], und der Nachweis mit Kobaltsalz[3] werden hinsichtlich Empfindlichkeit, Ausführung und Selektivität weit übertroffen durch die Nachweisreaktion mit Eisen(III)-salz in saurer Lösung[23, 7]. Führt man die Reaktion durch Ausschütteln der roten Farbe mit organischen Lösungsmitteln aus, so sinkt die Empfindlichkeit auf weniger als den zehnten Teil. Benützt man aber die Rotfärbung der wäßrigen Lösung unmittelbar, so muß man die Störungen beseitigen, die vorwiegend durch $J^-$, $CrO_4^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ und $Fe(CN)_6^{3-}$ verursacht werden. Die Störungen durch die drei ersten Anionen werden durch $Pb(NO_3)_2$, die Ferricyanidstörung wird durch $Cd(NO_3)_2$ beseitigt.

Bleiacetat darf nicht verwendet werden, da Ferrisalze in essigsaurer Lösung eine Rotfärbung hervorrufen.

Die Rotfärbung, welche $SCN^- + NO_2^-$ beim Ansäuern mit Salzsäure unter Nitrosylchloridbildung geben, stört nicht. Sie tritt ja nur beim Vorliegen von $CNS^-$ auf. Die Rotfärbung, die $NO_2^- + SO_3^{2-}$ oder $NO_2^- + S_2O_3^{2-}$ beim Ansäuern geben, verschwindet wieder schnell, so daß man das Vorliegen von $SCN^-$ nachher durch Zusatz von $Fe^{3+}$ erkennen kann.

Bei den *Reaktionen 1:100* verhindert $BrO_3^-$ den $SCN^-$-Nachweis infolge Oxydation des Rhodans. Wenn man aber mit 0,1 n Salzsäure ansäuert und dann schnell $Fe^{3+}$ hinzusetzt, ist die Reaktion noch positiv.

## Hexacyanoferrat(II).

Die Berlinerblaureaktion mit Eisen (III)-salz[3] wird am besten im Reagensglas ausgeführt, indem man die mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Lösung mit einigen Tropfen 1%iger $FeCl_3$-Lösung versetzt. Auf dem Filtrierpapier erreicht man eine größere Empfindlichkeit[3]; durch die reduzierende Wirkung des Papiers können aber leicht Störungen auftreten.

Von *fremden Anionen* stören: $J^-$, $SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ und $SCN^-$.

In *100fachem Überschuß* verhindern $JO_3^-$ oder $CrO_4^{2-}$ die Reaktion infolge Oxydation des $Fe(CN)_6^{4-}$. $F^-$ macht die Reaktion infolge Komplexbildung mit $Fe^{3+}$ schwächer; hinreichende $Fe^{3+}$-Menge (10%ige $FeCl_3$-Lösung) stellt die Reaktion wieder her. Im allgemeinen soll man aber 10%ige $FeCl_3$-Lösung nicht verwenden, da sie z. B. bei Gegenwart von $J^-$, $NO_2^-$ oder $Fe(CN)_6^{3-}$ zu Störungen führt.

Bei $SCN^-$ in 100fachem Überschuß nimmt man höchstens 1 Tropfen 1%ige $FeCl_3$-Lösung. Mehr $FeCl_3$ gibt Rotfärbung, die bei Abwesenheit von $Fe(CN)_6^{3-}$ mit $Na_2S_2O_3$ beseitigt werden kann. (Eisen (III)-cyanid wird durch $Na_2S_2O_3$ reduziert und gibt Berlinerblau.)

## Hexacyanoferrat(III).

Die Benzidinreaktion[24, 3] unter Bildung blauer, merichinoider Verbindungen ist empfindlich. Andere oxydierende Anionen geben aber ebenfalls diese Reaktion. Es ist vorteilhaft, diese Reaktion nur auf solche Lösungen anzuwenden, die nur noch Ferricyanid enthalten.

Die Turnbullsblaureaktion[5] wird ausgeführt mit der angesäuerten Probelösung, die man mit $FeSO_4$ versetzt. Man verwendet $FeSO_4$ besser in 5%iger als in 1%iger Lösung, da die Turnbullsblaureaktion mit der größeren $FeSO_4$-Menge auch beim Vorliegen von anderen oxydierenden Anionen gelingt. Besser als in mineralsaurer Lösung kann

man die Reaktion in essigsaurer Lösung ausführen. Eisen(III)-cyanid, das nach einigen Sekunden eine schwache Blaufärbung in mineralsaurer Lösung gibt, zeigt jetzt eine völlig negative Reaktion.

Zur Beseitigung verschiedener Anionen, die in saurer Lösung Ferricyanid reduzieren ($J^-$, $S_2O_3^{2-}$, $NO_2^-$), oder das Reagens oxydieren ($BrO_3^-$, $JO_3^-$, $CrO_4^{2-}$), verwendet man am besten Bleiacetat. Die Reaktion wird dann sofort in der Lösung, oder wenn diese zu stark gefärbt ist ($S^{2-}$, $J^-$), mit dem Filtrat ausgeführt.

Von *fremden Anionen* gibt nur $S^{2-}$ einen schwarzen Niederschlag.

*Reaktionen 1:100.* $SO_3^{2-}$ verhindert den Nachweis durch Reduktion des Ferricyanides. $NO_2^-$, $CrO_4^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ veranlassen blaugrüne statt blaue Fällungen.

## Gruppenreaktionen.

Im Anschluß an die Ausarbeitung der Einzelreaktionen auf die Anionen habe ich noch einige Gruppenreaktionen untersucht. Diese Reaktionen, die vor der Ausführung der Einzelreaktionen durchgeführt werden, geben Hinweise über die An- oder Abwesenheit verschiedener Anionen. Nachfolgende Gruppenreaktionen wurden auf die Anionen in konzentrierter (100 mg/ml) und verdünnter (1 mg/ml) Lösung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

1. *Oxydationsmittelreaktion.* Reagens: 1 Tl. 10%ige Essigsäure + 1 Tl. 10%ige KJ-Lösung. Ausführung: Zu 1 ml Reagens, das man mit einigen Tropfen $CHCl_3$ versetzt hat, gibt man einige Tropfen neutraler Probelösung. Rotfärbung der Chloroformschicht.

2. *Reduktionsmittelreaktion a.* Reagens: 1 Tl. Jodlösung + 1 Tl. 10%ige Essigsäure. Jodlösung: Auf 100 ml $H_2O$ 1 g KJ + 25 mg J. Ausführung: 1 ml Reagens versetzt man mit einigen Tropfen $CHCl_3$ und schüttelt. Dann gibt man einige Tropfen neutraler Probelösung zu. Entfärbung der Chloroformschicht.

3. *Reduktionsmittelreaktion b.* Reagens: 1 Tl. 0,1%ige $KMnO_4$-Lösung + 1 Tl. 2 n Schwefelsäure. Ausführung: Zu 1 ml Reagens gibt man einige Tropfen neutraler Probelösung und erwärmt schwach (40—50° C). Entfärbung der Lösung.

4. *Bariumfällungsreaktion.* Reagens: 1 Tl. 10%ige $(CH_3COO)_2Ba$-Lösung + 1 Tl. 10%ige Essigsäure. Ausführung: Zu 1 ml Reagens fügt man einige Tropfen neutraler Probelösung. Fällung eines Anions oder Schwefelausscheidung.

5. *Silberfällungsreaktion.* Reagens: 1 Tl. 10%ige $AgNO_3$-Lösung + 1 Tl. Salpetersäure 1:1. Ausführung: Zu 1 ml Reagens fügt man einige Tropfen neutraler Probelösung. Fällung.

Tabelle 1.

*Zusammenfassende Übersicht über die Versuchsergebnisse der Gruppenreaktionen.*

| | 1. | | 2. | | 3. | | 4. | | 5. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | verd. | konz. | verd. | konz. | verd. | konz. | verd. | konz. | verd. | konz. |
| $F^-$ | — | — | — | — | — | — | — | + | — | — |
| $Cl^-$ | — | — | — | — | — | — | — | — | + | + |
| $Br^-$ | — | — | — | — | + | + | — | — | + | + |
| $J^-$ | — | — | — | — | + | + | — | — | + | + |
| $ClO_3^-$ | — | + | — | — | — | — | — | — | — | — |
| $BrO_3^-$ | + | + | — | — | — | — | — | — | — | + |
| $JO_3^-$ | + | + | — | — | — | — | + | + | + | + |
| $S^{2-}$ | — | — | + | + | + | + | (+) | + | + | + |
| $SO_3^{2-}$ | — | — | + | + | + | + | — | + | (+) | + |
| $S_2O_3^{2-}$ | — | — | + | + | + | + | (+) | + | + | + |
| $SO_4^{2-}$ | — | — | — | — | — | — | + | + | — | + |
| $NO_3^-$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| $NO_2^-$ | + | + | — | — | + | + | — | — | — | — |
| $PO_4^{3-}$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| $AsO_4^{3-}$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| $AsO_3^{3-}$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| $SiO_3^{2-}$ | — | — | — | — | — | — | — | + | — | + |
| $BO_3^{3-}$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| $CO_3^{2-}$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| $CrO_4^{2-}$ | — | + | — | — | — | — | + | + | + | + |
| $CN^-$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| $CNS^-$ | — | — | — | (+) | + | + | — | — | + | + |
| $Fe(CN)_6^{4-}$ | — | — | — | (+) | + | + | — | (+) | + | + |
| $Fe(CN)_6^{3-}$ | — | (+) | — | — | — | — | — | (+) | + | + |

\+ Reaktion
— keine Reaktion
(+) sehr langsame oder zweifelhafte Reaktion.
Der positive Erfolg von $SO_3^{2-}$ bei der Bariumfällungsreaktion ist auf einen geringen Sulfatgehalt des Sulfits zurückzuführen.

**Reihenfolge der Reaktionen und Vorbereitung der Analysenlösung.**

Will man in einer Analysenlösung nur ein bestimmtes Anion nachweisen, so braucht man nicht erst auf das Vorliegen störender Anionen zu prüfen, sondern man setzt ihre Anwesenheit voraus und verfährt dementsprechend.

Muß man aber mehrere Anionen nachweisen, so ist das Einhalten einer bestimmten Reihenfolge bei der Durchführung der Reaktionen sehr ratsam.

Ferner ist zu beachten, daß einige Reaktionen mit einer schwach alkalischen, andere dagegen mit einer neutralen Analysenlösung ausgeführt werden müssen. Es handelt sich hier einerseits um die Existenzfähigkeit bestimmter Anionen ($S^{2-}$, $CN^-$), andererseits um das Umgehen von Redoxreaktionen, und darüber hinaus erfordern Ausfällung der störenden Anionen und Ausführung der Reaktion meist einen bestimmten Säuregrad.

Unter diesen Voraussetzungen komme ich zu folgender Reihenfolge:

Ausgehend von der schwach alkalischen Lösung werden zunächst folgende Anionen nachgewiesen:

$ClO_3^-$, $BO_3^{3-}$, $S^{2-}$, $CN^-$.

Ausgehend von der neutralen Lösung:

$NO_2^-$, $NO_3^-$, $SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $SCN^-$, $F^-$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $J^-$, $Br^-$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $BrO_3^-$, $JO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $AsO_3^{3-}$ und $AsO_4^{3-}$, $SiO_3^{2-}$, $CrO_4^{2-}$.

Zur Ausführung der Vorproben, Lösen der Substanz, Aufschluß und Herstellung des Sodaauszuges verweise ich auf die verschiedenen Lehrbücher der qualitativen Analyse [5, 6, 7, 8].

Inwieweit es nötig ist, die Kationen vor der Ausführung der Anionenanalyse zu entfernen, kann man noch nicht genau sagen. In den letzten Jahren ist man bestrebt, die Anionen sofort neben den Kationen, also ohne Herstellung eines Sodaauszuges nachzuweisen[1].

Die von mir verwandten Nachweisreaktionen auf $NO_3^-$, $NO_2^-$, $AsO_4^{---}$, $PO_4^{3-}$ und $CrO_4^{2-}$ können ohne weiteres neben den Kationen ausgeführt werden. Die übrigen Anionennachweise sind im Hinblick auf diese Möglichkeit nicht untersucht, der Nachweis der meisten Anionen wird aber ohne Sodaauszug kaum Schwierigkeiten machen. In Büchern über die qualitative Analyse sind schon vor einigen Jahren Anionenreaktionen angegeben worden zur Bestimmung der Anionen in Vollanalysen, also ohne Abtrennung der Kationen. Die erwähnten Reaktionen genügen aber meistens nicht den Anforderungen, die ich an die Nachweise in reinen Anionenmischungen stelle.

Da der Einfluß der Kationen auf die Anionenreaktionen noch nicht völlig untersucht worden ist, ist es vorteilhaft die Ausführung der Anionennachweise aus dem Sodaauszug zu beschreiben.

Der Sodaauszug wird mit 2 n Salpetersäure *sehr vorsichtig* neutralisiert, bis einige Tropfen mit Phenolphthalein keine Rotfärbung mehr geben. Die Lösung darf aber auf Lackmus nicht sauer reagieren. Man kann nicht genug Wert auf eine exakte Neutralisation legen, da das Gelingen verschiedener Reaktionen davon abhängt.

2 ml der genau neutralisierten Lösung werden mit 1—4 Tropfen 0,5 n NaOH-Lösung versetzt bis gerade Rotfärbung von Phenolphthalein auftritt. (Phenolphthalein nicht zu der Lösung geben, sondern einige Tropfen zur Prüfung herausnehmen.)

Mit dieser Lösung werden nachgewiesen: $ClO_3^-$, $BO_3^{3-}$, $S^{2-}$ und $CN^-$. Der übrige Teil des neutralisierten Sodaauszuges wird mit 2 n Salpetersäure gegen Lackmus genau neutralisiert. Auf 10 ml benötigt man 1, höchstens 2 Tropfen 2 n Salpetersäure. Mit dieser Lösung werden nachgewiesen: $SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $SCN^-$, $F^-$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $J^-$, $Br^-$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $BrO_3^-$, $JO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $AsO_4^{3-}$ und $AsO_3^{3-}$, $SiO_3^{2-}$ und $CrO_4^{2-}$.

Da zur Neutralisation des Sodaauszuges $HNO_3$ verwendet wird, werden $NO_2^-$ und $NO_3^-$ sofort nach Herstellung des Sodaauszuges in einer gesonderten, mit HCl neutralisierten Probe nachgewiesen.

Die Gruppenreaktionen werden am besten in der auf Lackmus neutralen Lösung ausgeführt.

## Ausführung der Nachweisreaktionen für die Anionen.

1—2 ml Probelösung, mit HCl gegen Lackmus neutralisiert.

| *Anion* | *Ausführung und Empfindlichkeit* (Grenzkonzentration) | *Reagens* | *Störung und Aufhebung* |
|---|---|---|---|
| $NO_2^-$ | Ein Reagensglas mit einigen Tropfen Probelösung füllt man mit $H_2O$ auf, gießt es leer und gibt 2 ml Reagens ins Reagensglas. Rotfärbung erweist $NO_2^-$ 1 : 500000. | Man löst 0,3 g α-Naphthylamin und 1 g Sulfanilsäure in je 100 ml 30%iger Essigsäure, gießt beide Lösungen zusammen und bewahrt in dunkl. Flasche auf. | |
| $NO_3^-$ | 1 ml der von $NO_2^-$ befreiten Probelösung versetzt man mit 1 ml 2 n Schwefelsäure und 2 ml $H_2O_2$-Lösung (6%ig). Man schüttelt und wartet kurz, füllt das Reagensglas mit Wasser auf und versetzt einige Tropfen dieser verdünnten Lösung mit 2 ml Reagens und etwas Zn-Pulver. Rotfärbung erweist $NO_3^-$. 1 : 30000. | desgl. | Wenn die Nitritreaktion positiv ist, versetzt man 1 ml neutr. Probelösung m. einer Spatelspitz. $NaN_3$ und wartet 1 min. Man säuert mit 10%iger Essigsäure an u. kocht ½ min. |

± 2 ml Probelösung, gerade rot auf Phenolphthalein.

| *Anion* | *Ausführung und Empfindlichkeit* | *Reagens* | *Störung und Aufhebung* |
|---|---|---|---|
| $IO_3^-$ | 0,5 ml Probelösung versetzt man mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 0,5—3 ml 10%iger $AgNO_3$-Lösung (bis die rote Farbe verschwunden ist). Einige Tropfen des Filtrats versetzt man mit einigen Tropfen der $AgNO_3$-Lösung und 4 n Salpetersäure. Entsteht jetzt bei Zusatz einiger Tropfen 10%iger $NaNO_2$-Lösung ein weißer Niederschlag, so liegt $ClO_3^-$ vor. 1 : 25000. | 10%ige $AgNO_3$-Lösung<br>10%ige $NaNO_2$-Lösung | — |
| $BO_3^{3-}$ | 0,5 ml Probelösung + 1 Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt man mit 0,5 ml 10%iger Mannitlösung (gerade rot auf Phenolphthalein; mit 1 Tr. 0,01%iger NaOH-Lösung). Entfärbung zeigt $BO_3^{3-}$ an. 1 : 100000. | 0,5%ige Lösung v. Phenolphthalein in Alkohol<br>10%ige Lösung von Mannit in Wasser | — |
| $S^{2-}$ | Zu einigen Tropfen Probelösung gibt man einige Tropfen 2 n $NH_4OH$ und einige Tropfen Nitroprussidnatrium-Lösung. Rotfärbung erweist $S^{2-}$. 1 : 50000. | 1%ige wäßrige Lösung v. Nitroprussidnatrium. | |
| $CN^-$ | Zu 0,5 ml Kupfersulfidsuspension gibt man einige Tropfen Probelösung. Völlige Entfärbung erweist $CN^-$. 1 : 40000. | Man löst 0,12 g $CuSO_4$ in 100 ml $H_2O$. Kurz vor d. Gebrauch versetzt man 10 ml mit 1 Tr. konz. $NH_4OH$ und fällt $Cu^{2+}$ mit wenig $H_2S$. | — |

± 10 ml Probelösung, gegen Lackmus gerade neutral.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $SO_3^{2-}$ | Zu 1 ml Probelösung gibt man 1 ml Reagens. Entfärbung erweist $SO_3^{2-}$. 1 : 50000. | 0,025%ige Malachitgrünlösung in $H_2O$. Nicht lange haltbar. | Wenn $CN^-$ oder $S^{2-}$ vorlieg., gibt man eine Spatelspitze $ZnSO_4$ zu der Probelösung, schüttelt u. führt d. Reaktion ohne vorheriges Abfiltrieren aus. |

| *Anion* | *Ausführung und Empfindlichkeit* | *Reagens* | *Störung und Aufhebung* |
|---|---|---|---|
| $S_2O_3^{2-}$ | 0,5 ml Probelösung versetzt man mit 1—2 ml 10%iger $AgNO_3$-Lösung. Brauner bis schwarzer Niederschlag erweist $S_2O_3^{2-}$. Nötigenfalls erhitzt man bis eben zum Kochen, gießt die Flüssigkeit ab und gibt gesättigte KCN-Lösung zu dem Niederschlag. 1 : 80000. | 10%ige $AgNO_3$-Lösung. | Wenn $S^{2-}$ vorliegt, versetzt man 0,5 ml Probelösung m. 1 ml 10%iger Cd-Acetat-Lösung, filtriert, prüft, ob das Filtrat sulfidfrei ist und führt die Reaktion mit dem Filtrat aus. |
| $Fe(CN)_6^{3-}$ | Einige Tropfen Probelösung versetzt man mit 0,5 ml 10%iger $(CH_3COO)_2Pb$-Lösung und einigen Tropfen 10%iger Essigsäure. Entsteht ein stark gefärbter Niederschlag, so filtriert man. Die Lösung bzw. das Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen 5%iger $FeSO_4$-Lösung. Blaue Farbe oder blauer Niederschlag erweist $Fe(CN)_6^{3-}$. 1 : 200000. | | Ein Überschuß an $J^-$, $BrO_3^-$, $NO_2^-$, $CrO_4^{2-}$ und $Fe(CN)_6^{4-}$ können die blaue Farbe in Blaugrün verwandeln. |
| $SCN^-$ | 0,5 ml Probelösung versetzt man mit 1—2 ml 20%iger $Pb(NO_3)_2$-Lösung. Zum Filtrat gießt man 1 ml 2n Salzsäure und 0,5 ml 10%ige $FeCl_3$-Lösung. Rotfärbung erweist $SCN^-$. 1 : 40000. | 10%ige $FeCl_3$-Lösung | Wenn $Fe(CN)_6^{3-}$ vorl., setzt man außer $Pb(NO_3)_2$ noch eine Spatelspitze $Cd(NO_3)_2$ zu. Wenn viel $PO_4^{3-}$, $F^-$ oder $S_2O_3^{2-}$ vorliegen benötigt man mehr $FeCl_3$-Lösg. |
| $F^-$ | 0,5 ml Probelösung versetzt man mit einigen Tropfen 4n-Salzsäure, 0,5 ml 10%iger $NaNO_2$-Lösung und einigen Tropfen 10%iger $BaCl_2$-Lösung. Man erwärmt und gießt, ohne abzufiltrieren, 1—2 Tropfen dieser Lösung zu 1 ml Reagens. Sofortige Entfärbung erweist $F^-$. 1 : 30000. | Man löst 0,1 g Alizarinrot S in 100 ml $H_2O$ und 0,1 g Zirkoniumnitrat in 100 ml 12 n Salzsäure. Unmittelbar v.d. Gebrauch mischt man gleiche Teile der Lösungen. | |

| *Anion* | *Ausführung und Empfindlichkeit* | *Reagens* | *Störung und Aufhebung* |
|---|---|---|---|
| $Fe(CN)_6^{4-}$ | Einige Tropfen Probelösung versetzt man mit einigen Tropfen 2n Salzsäure und einigen Tropfen 1%iger $FeCl_3$-Lösung. Tiefblaue Farbe oder blauer Niederschlag erweist $Fe(CN)_6^{4-}$. 1 : 500000. | 1%ige $FeCl_3$-Lösung. | Überschuß $J^-$, $NO_2^-$, $Fe(CN)_6^{3-}$ ändern die Farbe in Blaugrün. Wenn $CNS^-$ vorliegt, nimmt man nur 1 Tr. Reagens; wenn $F^-$ vorliegt, ist mehr $FeCl_3$ erforderl. |
| $J^-$ | 0,5 ml Probelösung versetzt man mit einigen Tropfen $CHCl_3$, 0,5 ml 10%iger Essigsäure und 0,5 ml 10%iger $NaNO_2$-Lösung. Eine rote Chloroformschicht erweist $J^-$. 1 : 250000. | $CHCl_3$ + 10%ig. $NaNO_2$-Lösung. | Wenn $CN^-$ vorliegt, versetzt man 0,5 ml Probelösung m. einigen Tr. 4n NaOH-Lösung und 1 ml gesättigt. $FeSO_4$-Lösung. Man säuert m. 10%ig. Essigsäure an u. führt die Reaktion aus. Geht d. Reaktion schon ohne Zusatz von $NaNO_2$ vor sich, so können $J^-$ + Oxydationsmittel oder $JO_3^-$ + Reduktionsmitt. vorliegen. Vorproben für Oxydations- oder Reduktionsmitt. entscheiden dies. Wenn $JO_3^-$ neb. Redukt. - Mittel vorliegt, ist für den Jodidnachweis eine $J^-/JO_3^-$ Trennung erforderlich (vgl. bei $Br^-$-Nachweis). |
| $Br^-$ | 0,5 ml Probelösung versetzt man im Tiegel mit einer Spatelspitze $KMnO_4$ und 0,5 ml 10%iger Essigsäure. Man erwärmt gelinde (30—40° C), nachdem man den Tiegel mit einem Filtrierpapier, | Gesättigte Lösg. von Fluorescein in 50%igem Alkohol, mit NaOH schwach alkalisch gemacht. | $J^-$ wird zuerst durch Eindampf. mit 10%iger Essigsäure + $NaNO_2$ (fest) entfernt. $CN^-$ wird durch |

| *Anion* | *Ausführung und Empfindlichkeit* | *Reagens* | *Störung und Aufhebung* |
|---|---|---|---|
| | befeuchtet mit Fluoresceinreag., bedeckt hat. Rotfärbung erweist $Br^-$. 1 : 50000. | | Eindampfen mit 30%iger Essigs. entfernt, $CNS^-$ durch Fällen mit $CuSO_4$ in neutraler Lösung. Liegt Bromat neb. Reduktionsmitteln vor, so ist eine $Br^-/BrO_3^-$-Trennung erforderl. $Br^-/BrO_3^-$-Trennung (ebenfalls $J^-/JO_3^-$ usw.): 1 ml Probelösung versetzt man mit 1 ml 10%ig. KCl-Lösung und 1 ml 10%iger $AgNO_3$-Lösung. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit warmer Salpetersäure (1 : 1) gewaschen u. dann mit etwas verd. Schwefelsäure u. genügend Zn einige Min. behand. Die Reaktion auf $Br^-(J^-)$ wird mit d. Filtrat durchgeführt. |
| $Cl^-$ | In einem Tiegel gibt man zu 0,5 ml Probelösung eine Spatelspitze $KMnO_4$ und 0,5 ml 4n-Schwefelsäure. Man erwärmt gelinde, nachdem man den Tiegel mit einem Filtrierpapier, befeuchtet mit Anilin-o-toluidinreagens, bedeckt hat. Violettfärbung erweist $Cl^-$. 1 : 100000. | 100 ml $H_2O$ gesättigt m. Anilin (3,5%) + 20 ml $H_2O$ gesätt. mit o-Toluid. (1,5%) + 30 ml konz. $CH_3COOH$. In dunkler Flasche aufbewahren. | $J^-$, $CN^-$, $SCN^-$ werd. durch einmalig. Abdampf. mit $KMnO_4$ fest + 30%iger Ess.-Säure entfernt. Für $Br^-$ ist zweimaliges Abdampfen mit $KMnO_4$ und 30%iger Essigsäure notw. |
| $SO_4^{2-}$ | 1 ml Probelösung versetzt man mit 1 ml 4n Salzsäure. Entsteht ein Niederschlag, so erhitzt man eben zum Sieden und filtriert. | 1%ige $BaCl_2$-Lösung. | $SO_3^{2-}$ kann durch Oxydat. schnell $SO_4^{2-}$ bilden. |

| *Anion* | *Ausführung und Empfindlichkeit* | *Reagens* | *Störung und Aufhebung* |
|---|---|---|---|
| | Die klare Lösung versetzt man mit 1 ml 1%iger $BaCl_2$-Lösung. Ein weißer Niederschlag erweist $SO_4^{2-}$. 1 : 100000. | | |
| $BrO_3^-$ | 0,5 ml Probelösung versetzt man mit 0,5 ml gesätt. $(CH_3COO)_2Pb$-Lösung. Einige Tropfen des Filtrats gießt man zu 2 ml Reagens, dem man etwas $FeSO_4$ (fest) zugesetzt hat. Sofortige oder nach einiger Zeit auftretende Rotfärbung erweist $BrO_3^-$. 1 : 10000. | Gesätt. Lösung v. Fluorescein in 50%igem Äthanol, die pro Liter 10 ml n NaOH-Lösung enthält. | Liegt $Fe(CN)_6^{3-}$ oder $F^-$ vor, so setzt man außer $(CH_3COO)_2Pb$ noch 0,5 ml 10%ige $(CH_3COO)_2Cd$-Lösung zu. |
| $JO_3^-$ | 0,5 ml Probelösung versetzt man mit einigen Tropfen $CHCl_3$, 2n-Salzsäure und 1 Tropfen 1%iger KCNS-Lösung. (Event. mehrere Tropfen KCNS-Lösung, wenn die Reaktion negativ ist.) Eine rote Chloroformschicht erweist $JO_3^-$. 1 : 50000. | 1%ige KCNS-Lös. + $CHCl_3$ | Wird das $CHCl_3$ schon rot, bevor man KCNS zugegeben hat, so können vorliegen a) $NO_2^- + SCN^-$, b) $JO_3^-$ + Reduktionsmittel, c) $J^-$ + Oxydationsmittel. a) Liegt $NO_2^-$ vor, so nimmt man statt KCNS 1 ml 20%ige $K_4Fe(CN)_6$-Lösg. zur Reduktion. b, c) Vorproben zeigen Vorliegen von Oxydations- oder Reduktionsmittel an. Schließlich kann $J^-/JO_3^-$-Trennng. durchgef. werden (vgl. bei $Br^-$-Nachweis). |
| $PO_4^{3-}$ | 0,5 ml Probelösung werden mit 0,5 ml konz. Salpetersäure ½ min gekocht. Wenn nötig, filtriert man ab, gießt einige Tropfen des Filtrats zu 1 ml Reagens und erwärmt schwach. Sofort oder nach einigem Stehen entstehender gelber Niederschlag erweist $PO_4^{3-}$. 1 : 180000. | Man löst 5 g $(NH_4)_2MoO_4$, 7,5 g $NH_4NO_3$ in 100 ml $H_2O/HNO_3$ (70 : 30) und gibt 15 g Weinsäure zu. | $Fe(CN)_6^{4-}$ und $Fe(CN)_6^{3-}$ werd. vorher mit Zinkacetat ausgefällt. Reaktion wird m. d. Filtrat durchgeführt. |

| *Anion* | *Ausführung und Empfindlichkeit* | *Reagens* | *Störung und Aufhebung* |
|---|---|---|---|
| $AsO_4^{3-}$<br>$AsO_3^{3-}$ | Zu 0,5 ml Probelösung gibt man eine Spatelspitze $Na_2SO_3$ und einige Tropfen 4n-Salzsäure. Man erwärmt und fügt einige Tropfen 5%ige $SnCl_2$-Lösung hinzu. Man macht mit 4n NaOH-Lösung alkalisch und fügt, ohne abzufiltrieren, einige Stücke Al zu. Den entweichenden $AsH_3$ weist man auf einem Filtrierpapier, befeuchtet mit 3%iger $HgCl_2$-Lösung, nach.<br>Zuerst entstehende Gelbfärbung, spätere Braunfärbung erweisen $AsO_4^{3-}$ oder $AsO_3^{3-}$. 1 : 25000. | 3%ige $HgCl_2$-Lösung. | — |
| $SiO_3^{2-}$ | Einige Tropfen Probelösung versetzt man mit 1—2 Tropfen 10%iger Essigsäure, 1 ml 10%ig. $Pb(CH_3COO)_2$-Lösung und etwas festem $CH_3COONa$. 0,5 ml des Filtrats versetzt man mit 0,5 ml 10%iger $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung und gießt einige Tropfen dieser Lösung zu 1 ml Stannitlösung. 1 : 40000. | Stannitlös.: Man versetzt 5%ige Lösung von $SnCl_2$ in 2,5n Salzsäure unmittelbar vor dem Gebrauch m. 4n Natronlauge, bis der intermediär entstehende Niederschlag sich gelöst hat. Dazu gibt man noch einen klein. Überschuß an Lauge. | — |
| $CrO_4^{2-}$ | Einige Tropfen Probelösung versetzt man mit 0,5 ml 2n Schwefelsäure, die mit $KClO_3$ gesättigt wurde. Einige Tropfen dieser Lösung gießt man zu 1 ml Reagens. Violettrote Färbung erweist $CrO_4^{2-}$. 1 : 300000. | 1%ige Lösung v. Diphenylcarbazid in $C_2H_5OH$. | — |

## Literatur.

[1] Charlot, G.: Théorie et Méthode nouveldle' Analyse qualitative. Paris 1946. — [2] Charlot, G., u. D. Bezier: Nouvelle méthode d'Analyse qualitative des cations. Paris 1942. — [3] Feigl, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl., Leipzig 1935. — [4] van Nieuwenburg, C. J., Gillis, Wenger: Deuxième Rapport de la Commission Internationale des Reactions et Réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie. Bâle 1945. — [5] Jander, W.: Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum. 2. Aufl., Leipzig 1940. — [6] Treadwell, F. P.: Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie. 1. Band. Wien 1946. — [7] Strebinger, R.: Praktikum der qualitativen chemischen Analyse. Wien 1944. — [8] van Nieuwenburg, C. J.: Kwalitatieve chemische Analyse. Den Helder 1945. —

[9] Odekerken, J.: Onderzoekingen over de kwalitatieve analyse der Kationen. Licentiaatthesis, Leuven 1946. — [10] Villiers, A., et M. Fayolle: Compt. rend. **118**, 1152 (1894); vgl. diese Z. **34**, 607 (1895). — [11] Baubigny, H.: Compt. rend. **125**, 654 (1897); vgl. diese Z. **50**, 712 (1911). — [12] Augusti, S.: Mikrochemie **17**, 113 (1935); vgl. diese Z. **107**, 282 (1936). — [13] Feigl, F.: Diese Z. **57**, 135 (1918). — [14] Feigl, F.: Diese Z. **74**, 369 (1928). — [15] Fischer, E.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 2234 (1884); vgl. diese Z. **23**, 225 (1884). — [16] Wieland, A., u. G. Scheuing: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2527 (1921). — [17] Spacu, G., u. P. Spacu: Diese Z. **89** 192 (1932). — [18] Feigl, F., u. W. Aufricht: Rec. trav. chim. **58**, 1127 (1939). — [19] Dané: Bull. Soc. Chim. **9**, 354 (1911). — [20] Gregoire: Bull. Soc. Chim. (Belg.) **29**, 253 (1920). — [21] Parmeńtier: Compt. rend. **94**, 213 (1882). — [22] Hahn, F. L.: Compt. rend. **197**, 762 (1933). — [23] Graham u. Otto: Lehrb. der Anorg. Chemie II (1881), 900. Wenger u. Gutzeit: Manuel de Chimie analytique qualitative minerale, Genf 1933, S. 271 u. 481. — [24] Schenk, W.: Liebigs Ann. Chem. **363**, 313 (1908).

Dr. J. M. Odekerken, Hilversum (Holland).

---

Aus dem Institut für analytische Chemie der Universität Zagreb (Jugoslawien).

# Über quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen VII[1].

## Über die formelreine Ausscheidung des Mangan(II)-ammoniumphosphates[2].

Von

**V. Njegovan und B. Morsan.**

*(Eingegangen am 31. März 1950.)*

Bei der formelreinen Ausscheidung des Manganammoniumphosphates stößt man auf ganz ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Ausscheidung des Magnesiumammoniumphosphates. Über das Problem besteht eine ausgedehnte Literatur, auf welche hier nur hingewiesen werden kann[3].

Wir versuchten, das Prinzip der Selbstreinigung des Niederschlages auch in diesem Fall zu verwenden. Als Standardlösungen dienten Mangan(II)-sulfatlösungen, deren Titer durch Abdampfen und Glühen bei 450° C bestimmt wurde. Auf diese Weise wurden Lösungen mit 0,1001, 0,1005 und 0,1204 g Mn auf 20 ml erhalten. Nach verschiedenartigen Voruntersuchungen verwendeten wir folgendes Verfahren:

20 ml der Standardlösung wurden in einem Becherglas mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure und 15 ml kaltgesättigter Dinatriumphosphatlösung

---

[1] Die früheren Mitteilungen siehe diese Z. **73**, 271 (1928); **74**, 191 (1928); **82**, 154 (1930); **89**, 112 (1932); **93**, 353 (1933); **108**, 33 (1937); **117**, 109 (1939). Eine zusammenfassende Darstellung der bisherigen Arbeiten siehe auch v. Njegovan, Anal. chim. acta (im Druck); Glasnik Srp. hem. dr. (serbokroatisch, im Druck).

[2] Morsan, B.: Arhiv za kem. i tehnol. **13**, 109 (1940) (serbokroatisch).

[3] Dick, J.: Diese Z. **82**, 405 (1930). — Nuka, P.: Diese Z. **87**, 7 (1932).

versetzt[1]. Nach Zusatz von einigen Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung ließ man aus einem Tropftrichter konzentriertes Ammoniak bis zum Auftreten einer Rosafärbung zufließen ($p_H$ 7,5—9). Das Manganammoniumphosphat scheidet sich dabei in hochdispersem Zustand aus. Nach Zusatz von 200 ml Wasser ließ man das bedeckte Becherglas auf dem Wasserbade mindestens 3 Std stehen, filtrierte dann den deutlich krystallin gewordenen Niederschlag durch ein Blaubandfilter und wusch mit 0,05 n Ammoniumformiatlösung (7,7 ml konzentriertes Ammoniak + 2,2 ml konzentrierte Ameisensäure + 1000 ml Wasser), bis eine Probe des nicht angesäuerten Filtrates auf Zusatz von $BaCl_2$-Lösung klar blieb (Abwesenheit von Sulfat und Phosphat). Zum Auswaschen genügen 350—400 ml Waschflüssigkeit. Der Niederschlag wird in einem elektrischen Cr-Ni-Ofen oder auf dem Gasbrenner ½ Std geglüht.

Wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist, erhält man bei dieser Arbeitsweise Resultate, die höchstens um 0,3% vom theoretischen Wert abweichen. Der mittlere Fehler ist bedeutend kleiner.

*Tabelle 1.*

| Mn ber. g | Mn gef. g | Fehler je Tausend | Mn ber. g | Mn gef. g | Fehler je Tausend |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1204 | 0,1205 | + 1 | 0,1005 | 0,1008 | + 3 |
| 0,1204 | 0,1206 | + 2 | 0,1005 | 0,1005 | 0 |
| 0,1204 | 0,1206 | + 2 | 0,1005 | 0,1005 | 0 |
| 0,1204 | 0,1204 | 0 | 0,1005 | 0,1006 | + 1 |
| 0,1204 | 0,1204 | 0 | 0,1001 | 0,0999 | — 2 |
| 0,1204 | 0,1205 | + 1 | 0,1001 | 0,0999 | — 2 |
| 0,1204 | 0,1204 | 0 | 0,1001 | 0,1001 | 0 |
| 0,1204 | 0,1204 | 0 | 0,1001 | 0,1001 | 0 |
| 0,1005 | 0,1007 | + 2 | 0,1001 | 0,1001 | 0 |
| 0,1005 | 0,1007 | + 2 | 0,1001 | 0,1002 | + 1 |

Zur Begründung dieser Arbeitsweise sei folgendes angeführt:

Da Manganhydroxyd nach Britton bei $p_H = 8{,}4$—10 und nach Atkins bei $p_H = 8{,}5$—9[2] gefällt wird, sind bei zu großem Überschuß an Ammoniak zu niedrige Werte durch Bildung von $Mn(OH)_2$ bzw. MnO oder $MnO_2$ zu erwarten. Tatsächlich ergaben sich um 3,2 bis 14,0% zu niedrige Manganwerte, wenn man beim Neutralisieren konzentrierte Ammoniaklösung bis zu *starkem* Ammoniakgeruch zusetzte.

Auch bei Verwendung ammoniakalischer Waschflüssigkeit fallen die Analysenergebnisse zu niedrig aus. So wurden mit 2,5%igem Ammoniak als Waschflüssigkeit um 8—13% zu niedrige Manganwerte erhalten. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Anwendung von ammoniakalischer Ammoniumformiatlösung. Dabei wird oft eine Braunfärbung des Niederschlages beobachtet.

[1] Zur Fällung von 0,1204 g Mn genügen theoretisch 6,09 ml gesättigte Dinatriumphosphatlösung.

[2] Biltz, H., u. W. Biltz: Ausführung quantitativer Analysen, Leipzig 1942, S. 57.

Die Waschflüssigkeit soll denselben $p_H$-Wert besitzen, welcher bei der Fällung gefordert wird; außerdem soll die Waschflüssigkeit reduzierend wirken, um einer eventuellen Tendenz zur Bildung von $MnO_2$ entgegenzutreten. Die in der Arbeitsvorschrift angegebene 0,05 n Ammoniumformiatlösung hat sich als günstig erwiesen; sie zeigt mit dem Universalindikator BDH annähernd $p_H = 8$.

Beim Stehen auf dem Wasserbad geht der Niederschlag aus dem hochdispersen in den ausgesprochen krystallinischen Zustand über. Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, fallen die Resultate zu niedrig aus, wenn man unmittelbar nach der Fällung oder nach kurzem Stehen filtriert, weil der Niederschlag in diesem Zustand teilweise durch das Filter läuft. Erst nach 2stündigem Stehen auf dem Wasserbad sind die Filtrate klar und die Resultate richtig.

*Tabelle 2.*

| Beim Stehen am. Wb. Min. | Mn ber. g | Mn gef. g | Fehler je Tausend |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,1204 | 0,1011 | — 160 |
| 30 | 0,1204 | 0,1040 | — 136 |
| 60 | 0,1204 | 0,1084 | — 100 |
| 90 | 0,1204 | 0,1137 | — 56 |
| 120 | 0,1204 | 0,1201 | — 2 |
| 150 | 0,1204 | 0,1205 | + 1 |
| 180 | 0,1204 | 0,1205 | + 1 |

Durch Schwarzbandfilter läßt sich der Niederschlag auch nach längerem Stehen auf dem Wasserbade nicht klar filtrieren. Sulfat-Ion hat keinen Einfluß auf die Analysenwerte[1] (Tab. 3).

*Tabelle 3.*

| Konz. $H_2SO_4$ ml | Mn ber. g | Mn gef. g | Fehler je Tausend |
|---|---|---|---|
| 2 | 0,1204 | 0,1205 | + 1 |
| 4 | 0,1204 | 0,1204 | 0 |
| 6 | 0,1204 | 0,1204 | 0 |

Da nach der Acetattrennung neben Mangan noch bedeutende Mengen an Kaliumchlorid und Natriumacetat zurückbleiben[2], wurde der Einfluß dieser Salze geprüft. Man fügte zu 20 ml der Standardlösung 2 g Kaliumchlorid und 5 g Natriumacetat. Nach Zusatz von 100 ml Wasser wurden 6 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Nach Abdampfen bis zur Bildung der $SO_3$-Dämpfe wurde mit 200 ml Wasser verdünnt

[1] Njegovan, V., u. V. Marjanović: Diese Z. 82, 160 (1930); 89, 120 (1932).
[2] Biltz, H., u. W. Biltz: l. c. 167.

und mit kaltgesättigter Dinatriumphosphatlösung und Ammoniak wie oben gefällt. Die Alkalisalze beeinträchtigen also die Manganbestimmung nicht (Tab. 4).

*Tabelle 4.*

| Mn ber. g | Mn gef. g | Fehler je Tausend | Mn ber. g | Mn gef. g | Fehler je Tausend |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1001 | 0,0999 | — 2 | 0,1001 | 0,0999 | — 2 |
| 0,1001 | 0,1003 | + 2 | 0,1001 | 0,1001 | 0 |
| 0,1001 | 0,1004 | + 3 | 0,1001 | 0,0999 | — 2 |

Verdünnung der Lösung hat ebenfalls keinen Einfluß auf die Analysenwerte. In den Versuchen der Tab. 5 versetzte man die Lösung *vor* der Fällung mit 200 ml Wasser. Wie man sieht, sind die Resultate einwandfrei.

*Tabelle 5.*

| Mn ber. g | Mn gef. g | Fehler je Tausend | Mn ber. g | Mn gef. g | Fehler je Tausend |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1001 | 0,1000 | — 1 | 0,1001 | 0,1001 | 0 |
| 0,1001 | 0,1000 | — 1 | 0,1001 | 0,1001 | 0 |
| 0,1001 | 0,1000 | — 1 | 0,1001 | 0,1000 | — 1 |

Das Glühen im Cr-Ni-Ofen (850° C) gibt ebenso gute Werte wie das Glühen an der Flamme (Tab. 6).[1]

*Tabelle 6.*

| Geglüht | Mn ber. g | Mn gef. g | Fehler je Tausend | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Cr-Ni | 0,1204 | 0,1205 | + 5 | 1 Std |
| Cr-Ni | 0,1204 | 0,1203 | — 1 | 1 Std |
| Cr-Ni | 0,1001 | 0,1000 | — 1 | ½ Std |
| Cr-Ni | 0,1001 | 0,1000 | — 1 | ½ Std |
| Teclu | 0,1204 | 0,1205 | + 1 | ⌀ 16 mm |
| Teclu | 0,1204 | 0,1203 | — 1 | ⌀ 22 mm |
| Méker | 0,1204 | 0,1207 | + 3 | ⌀ 10 mm |

Nun wurde geprüft, ob man auch mit niedrigen Trockentemperaturen auskommt. Für *Magnesium*ammoniumphosphat, das mit 6 oder mit 1 Mol Krystallwasser krystallisiert (Umwandlungspunkt 48—49° C), konnten durch Wägen des ungeglühten Niederschlages keine guten Resultate erzielt werden[2].

*Mangan*ammoniumphosphat krystallisiert nur mit 1 Mol Krystallwasser. Der nach obigem Verfahren erhaltene Niederschlag wurde durch

[1] Der Niederschlag erreicht sein konstantes Gewicht genau bei 608° C. Th. Dupuis, J. Besson et Cl. Duval, Analytica Chimica acta **3**, 599 (1949).

[2] Njegovan, V., u. V. Marjanović: Diese Z. **89**, 119 (1932).

Porzellanfiltertiegel $A_1$ filtriert, nach dem Auswaschen mit Ammoniumformiatlösung noch mit 96%igem Alkohol und mit Äther ausgewaschen und bei 105° C getrocknet. Nach der Wägung wurde der Niederschlag geglüht und wieder gewogen (Tab. 7).

*Tabelle 7.*

| Mn ber. g | Mn gef. v. d. Gl. g | Fehler je Tausend | Mn gef. n. d. Gl. g | Fehler je Tausend |
|---|---|---|---|---|
| 0,1001 | 0,0999 | — 2 | 0,0999 | — 2 |
| 0,1001 | 0,1000 | — 1 | 0,1000 | — 1 |
| 0,1001 | 0,1000 | — 1 | 0,1000 | — 1 |
| 0,1001 | 0,0999 | — 2 | 0,0999 | — 2 |
| 0,1001 | 0,1002 | + 1 | 0,1002 | + 1 |

Trocknen bei 105° liefert also ebenso genaue Werte wie die Überführung in Manganpyrophosphat. Bemerkt sei, daß die Filtration durch den Porzellanfiltertiegel $A_1$ langsamer geht als das sonst angewendete Filtrieren durch Blaubandfilter.

Faßt man die Versuchsergebnisse zusammen, so ergibt sich folgende allgemein anwendbare Arbeitsvorschrift für die Manganbestimmung:

Der Lösung, welche etwa 0,1 g Mn enthält, wird konzentrierte Schwefelsäure im Überschuß zugesetzt, um eventuelle Salz- bzw. Essigsäure (nach der Acetattrennung) durch Abdampfen zu entfernen. Der Lösung, welche bis auf 200 ml verdünnt werden kann, setzt man 15 ml kaltgesättigte Dinatriumphosphatlösung und einige Tropfen 1%ige Phenolphthaleinlösung hinzu. Aus dem Tropftrichter gibt man tropfenweis konzentrierten Ammoniak zu bis zum Auftreten einer Rosafärbung und läßt bedeckt am Wasserbad 3 Std stehen. Nach dem Filtrieren durch ein Blaubandfilter und Auswaschen mit einer 0,05 n Ammoniumformiatlösung bis zum Verschwinden einer Reaktion mit $BaCl_2$ (ohne Säurezusatz) wird der Niederschlag geglüht und als $MnP_2O_7$ gewogen. Man kann auch durch einen Porzellanfiltertiegel $A_1$ filtrieren, zunächst mit 0,05 n Ammoniumformiatlösung, dann mit 96%igem Alkohol und Äther waschen, bei 105° C trocknen und als $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ wägen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich das hier beschriebene Verfahren auch zur Bestimmung der *Phosphorsäure* eignen wird[1].

Prof. Dr. Vladimir Njegovan, Zagreb, Livadićeva 16 (Jugoslawien).

[1] Njegovan, V., u. V. Marjanović: Diese Z. **89**, 116 (1932). — Siehe auch Schulek, E., u. I. Boldizsár: Diese Z. **120**, 410 (1941); **124**, 391 (1942). — Lederle, P.: Diese Z. **121**, 241 (1941). — Uhl, F. Alfred: Diese Z. **122**, 398 (1941).

Aus der Biologischen Zentralanstalt für Land- und Forstwirtschaft
in Berlin-Dahlem.

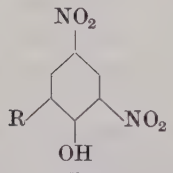
# Analyse von Pflanzenschutzmitteln.

## III. Dinitro-rhodan-benzol, Dinitro-trichlor-benzol, Trinitro-trichlor-benzol und Tetranitro-carbazol[1].

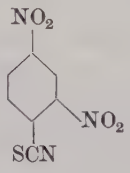
Von
WALTER FISCHER.

*(Eingegangen am 15. Mai 1950.)*

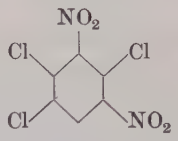
Verschiedene Stoffe, die sich zur Bekämpfung gewisser Insekten und Schadpilze eignen, enthalten im Molekül mindestens ein Paar metaständige Nitrogruppen[2]. Diesen Strukturbestandteil weisen vor allem folgende Pflanzenschutzmittel auf: 2,4-Dinitrophenole (I) (in erster Linie Dinitro-o-kresol und Dinitro-o-cyclohexyl-phenol), 2,4-Dinitro-rhodan-benzol (II), 1,3-Dinitro-2,4,5-trichlor-benzol (III), 1,3,5-Trinitro-2,4,6-trichlor-benzol(IV) und 1,3,6,8-Tetranitro-carbazol(V)



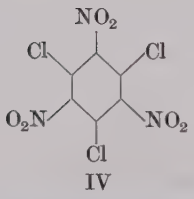
I



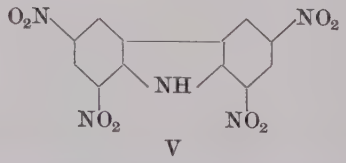
II



III



IV



V

I, II, III und IV sind Fungicide, I wirkt außerdem auch als Berührungsgift für Insekten und ihre Eier, V ist ein Insektenfraßgift, und zwar ein Spezifikum zur Bekämpfung des Heu- und Sauerwurms (*Clysia ambiguella* Hübn. und *Polychrosis botrana* Schiff.), zweier gefürchteter Schädlinge im Weinbau.

Nach JANOVSKY[3] geben aromatische Dinitroverbindungen in Aceton gelöst beim Schütteln mit 10%iger wäßriger Kalilauge mehr oder minder kräftige Färbungen. Diese Reaktion ist bisher offenbar nur für den qualitativen Nachweis verwendet worden. Führt man sie mit den oben genannten Polynitroverbindungen durch, so entstehen folgende Fär-

bungen in der Acetonschicht (in Klammern die Färbungen, die sich bei nachträglichem Zusatz von wenig Eisessig zur gefärbten Acetonschicht ergeben):

I gelb (hellgelb)
II tief blau (ähnlich, nur eine Spur rötlicher)
III tief rot (gelb)
IV bräunlich rot (gelb)
V gelb bis olivgrün (mißfarbig bis amethyst).

Diese Färbungen besitzen Eigenschaften, die bei einigen dieser Substanzen in der Tat wenig dazu ermutigen, den Ausbau zu quantitativen Verfahren zu versuchen. Bessere Resultate wurden erzielt, als die Stärke der Kalilauge auf 20—50 Gew.% erhöht wurde; auch dann aber sind einige der Färbungen noch recht vergänglich, zumal bei längerer Berührung mit der Kalilauge. Ein wesentlicher Fortschritt wurde durch nachträgliches schwaches Ansäuern der Acetonschicht mit Eisessig erzielt. Dieser bewirkte optische Klärung der Acetonschicht, Stabilisierung der Färbung durch Entfernung letzter KOH-Partikel und bei V überhaupt erst die Entstehung eines für die Messung geeigneten Farbtones. Umfangreiche Untersuchungen mußten über den Einfluß von Wasser im Aceton, von zunehmenden Mengen Essigsäure und von weiteren Faktoren wie z. B. den Einfluß des Lichtes auf die Färbungen vorgenommen werden.

Der Ersatz des Acetons durch andere Aldehyde oder Ketone wie Pulegon, Thujon, Oenanthol, Methyl-nonyl-keton wurde nebenher versucht, ergab auch in einigen Fällen spezifische Färbungen, brachte aber bis jetzt keine entscheidenden Vorteile. Der besondere Vorzug des Acetons liegt darin, daß es gleichzeitig als ein für die zu untersuchenden Stoffe sehr geeignetes Lösungsmittel und als Reagens fungiert.

Es gelang schließlich, auch für die zunächst weniger günstig erscheinenden Fälle V und II Bedingungen zu finden, unter denen bei genauer Einhaltung bestimmter Arbeitsweisen mit recht einfachen Mitteln reproduzierbare Extinktionen erzielt werden. Die Lichtabsorption wurde in einem lichtelektrischen Colorimeter nach B. Lange (mit Spannungsgleichhalter) in einer 10 mm-Rundküvette hinter geeigneten Farbfiltern gemessen. Für jeden der Stoffe II bis V müssen andere Bedingungen als optimal gelten. Diese Stoffe werden daher im Folgenden getrennt behandelt. Dinitro-o-kresol (I) gibt bei der Reaktion keine andere Färbung als die gelbe Farbe der Alkalisalze. Ein brauchbares colorimetrisches Verfahren ist vom Verfasser für I aber bereits 1938 angegeben worden[4].

*Reagenzien für die nachstehend beschriebenen Arbeitsvorschriften:*

1. Aceton, reinst, Siedepunkt 56—58°, durch mindestens eintägiges Stehen über entwässertem Natriumsulfat getrocknet.

2. 20 Vol.%ige Kalilauge: 20 g KOH reinst mit Wasser auf 100 ml auffüllen.
3. 50 Gew.%ige Kalilauge: 50 g KOH reinst in 50 ml Wasser lösen.
4. Eisessig: Essigsäure reinst 99—100%.

*1,3-Dinitro-2,4,5-trichlor-benzol.* Für die Versuche diente eine Substanz vom Smp. 102—104° (aus Tetrachlorkohlenstoff). Die entstehenden Färbungen sind kräftig blutrot und verhältnismäßig beständig. Die Substanz kann mit Hilfe der Janovsky-Reaktion in nachstehender Ausführungsform außerordentlich einfach und rasch bestimmt werden.

*Arbeitsvorschrift*: 15,0 ml einer Lösung von 0,1—0,5 mg des Stoffes in Aceton werden in einen 50 ml-Erlenmeyer einpipettiert, mit 1 ml 20%iger Kalilauge versetzt und kurz, aber kräftig (etwa 3—5 mal) damit umgeschwenkt. Sofort danach wird das klar gebliebene Aceton in die 10 mm-Küvette des Colorimeters gegossen. Nach sofortigem Verschließen der Küvette mißt man hinter einem Grünfilter.

Auswertung nach Eichkurve. Als Anhaltspunkt diene die Angabe, daß 0,4 mg Substanz in dem vom Verfasser verwendeten Colorimeter eine Absorption von 50% (Extinktion 0,3) ergaben. Der mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt im Bereich von 0,4 mg 1%. 0,025 mg ergaben eine Absorption von 5,5% und ließen sich mit einem mittleren Fehler von 2% messen. 0,01 mg geben in Abwesenheit anderer störender Färbungen eben noch wahrnehmbare Rosafärbungen, die nicht mehr für quantitative Messungen auswertbar sind.

*1,3,5-Trinitro-2,4,6-trichlorbenzol.* Verwendet wurde eine Substanz vom Smp. 188—189°. Aus verschiedenen Gründen empfiehlt es sich hier, die 20%ige Kalilauge durch 50 Gew.%ige (Reagens Nr. 3) zu ersetzen. Bei Verwendung so starker Lauge genügt aber nicht mehr das einfache Umschwenken wie im voranstehend beschriebenen Fall; man muß vielmehr im Schütteltrichter regelrecht durchschütteln. Es hat sich als wesentlich herausgestellt, Stärke und Rhythmus des Schüttelns nicht zu variieren und deshalb auch Form und Größe des Schütteltrichters gemäß folgender Beschreibung beizubehalten.

*Arbeitsvorschrift*: 15,0 ml einer Lösung von 0,1—1,0 mg des Stoffes in Aceton werden in einem zylindrischen 40 ml-Schütteltrichter (Durchmesser etwa 2,5 cm, Länge des eigentlichen Gefäßes etwa 10 cm) einpipettiert, mit 1 ml 50%iger Kalilauge versetzt und sofort genau 30 sec lang so geschüttelt, daß man dem zugestopften Schütteltrichter 4 Schüttelstöße je Sekunde in vertikaler Richtung erteilt. Nicht krampfhaft oder übertrieben stark schütteln! Zahl und Rhythmus dieser Schüttelstöße werden an einer Stoppuhr kontrolliert. Man läßt 10—15 sec (nicht länger!) absitzen (die Zeit wird an der gleichen weiterlaufenden Stoppuhr abgelesen) und gießt die obere Acetonschicht sofort (ohne die untere Schicht abzulassen) in eine 10 mm-Küvette, verschließt diese und mißt sofort hinter einem Grünfilter. Auf spurenweise Trübungen, die in der frisch gefüllten Küvette sichtbar sein können, wird keine Rücksicht genommen. Die Ablesung soll etwa 70—80 sec nach Beginn des Schüttelns erfolgen.

Auswertung nach Eichkurve. Mittlerer Fehler der Einzelmessung etwa 1%, bis zum Bereich von 0,1 mg herab. 0,02 mg geben noch eben meßbare Extinktionen; 0,01 mg geben keine sichtbaren Färbungen mehr.

Versuchsansteller, die mit der Methode noch nicht vertraut sind, werden sich im allgemeinen nach ganz wenigen Versuchen auf die optimale Schütteltechnik eingestellt haben. Sie gibt sich durch reproduzierbare und möglichst hochliegende Absorptionswerte zu erkennen. Es bietet auch keine besondere Schwierigkeit, die Manipulationen bis zur Ablesung in der angegebenen Geschwindigkeit durchzuführen. Das rasche Arbeiten wird mit Rücksicht auf die Vergänglichkeit der Färbung empfohlen. Folgende Zahlen sollen einen Begriff von der Geschwindigkeit der Farbzersetzung geben:

| Sec nach Beginn des Schüttelns | Absorption in % |
|---|---|
| 80 | 61,9 |
| 130 | 61,0 |
| 160 | 60,0 |
| 240 | 59,0 |

Zwischen 1 und 7 min wurde eine annähernd lineare Abnahme der Absorption beobachtet. Wer in dem besonders raschen Arbeiten Schwierigkeiten sieht, kann also auch zu anderen Zeitpunkten, z. B. 100 oder 120 sec (vom Beginn des Schüttelns an gerechnet) messen. Man wird in diesen Fällen etwas niedrigere Absorptionswerte erhalten, muß aber dann bei dieser Arbeitsweise bleiben und die Eichkurve entsprechend anlegen. An der oben beschriebenen Art des Schüttelns (30 sec, 4 Stöße je sec) ändert man am besten nichts. Auch ein längeres Absitzenlassen nach dem Schütteln, beispielsweise 25—30 sec bringt keine Vorteile, sondern führt zu beschleunigter Zersetzung der Färbungen.

*2,4-Dinitro-rhodan-benzol.* Die Versuche wurden mit einer Substanz vom Smp. 139—140° (aus Alkohol) durchgeführt. Lösungen dieser Verbindung in Aceton geben mit Kali- oder Natronlauge verschiedenster Konzentration, auch mit Natriumhydroxydpulver sehr leicht intensive Blaufärbungen. In Berührung mit Alkalilauge verblaßt die Färbung jedoch nach kurzer Zeit über rot nach gelb, während eine von der Lauge sorgfältig getrennte Acetonlösung unter Umständen noch am nächsten Tag blau gefärbt ist. Zur Erreichung reproduzierbarer Maximalwerte ist es somit erforderlich, die Lauge nicht länger als eben nötig mit der Acetonlösung in Berührung zu lassen. Für eine weitere Stabilisierung, die zum Teil wohl auf der Neutralisation der letzten im Aceton suspendierten Laugetröpfchen beruht, hat sich ein Zusatz mäßiger Mengen Eisessig als vorteilhaft erwiesen. Durch diesen Zusatz wird die sehr schön rein blaue Färbung eine Spur rötlicher blau, die Farbsättigung bleibt aber angenähert erhalten.

Ein weiterer Faktor, der die Haltbarkeit beeinflußt, ist das Licht. Die hierdurch verursachte Zersetzung findet auch in essigsauer gemachten

Acetonlösungen statt. Ansätze, die sofort nach Fertigstellung eine Absorption von A = 75,0% ergaben, zeigten

| | | |
|---|---|---|
| ohne Eisessigzusatz | nach 10 min im Dunkeln | A = 60,0% |
| mit ,, | ,, ,, ,, ,, ,, | A = 74,0% |
| ,, ,, | ,, ,, ,, am Nordfenster | A = 72,0% |

Die Acetonlösungen müssen trocken sein, obwohl die Reaktion mit einem wäßrigen Reagens durchgeführt wird. So kann beispielsweise bei einem nicht ganz trockenen Gefäß statt des zu erwartenden Anfangswertes von A = 75,0% nur 73,0% erhalten werden. Nachträglicher Zusatz von 5 Tropfen Wasser zur fertigen, angesäuerten Farblösung ergab dagegen keine Änderung der Farbtiefe. Von den verschiedenen Möglichkeiten zur Erreichung starker und gut reproduzierbarer Färbungen hat sich das folgende Verfahren als besonders zweckmäßig und einfach herausgestellt.

*Arbeitsvorschrift*: 15,0 ml einer Lösung von 0,05—0,4 mg des Stoffes in Aceton werden in einen trockenen 50 ml-Erlenmeyer pipettiert, mit 1 ml 20%iger Kalilauge versetzt, kurz und kräftig (3—5mal) damit umgeschwenkt und nach 15 sec (gerechnet von der Zugabe der Kalilauge an) aus einer Pipette mit 0,25 ml Eisessig versetzt. Hiernach wird wieder umgeschwenkt, aber nur ganz kurz und gelinde, so daß die am Boden liegende Kalilauge nicht aufgerührt wird. Man gießt die nunmehr klare violettblaue Acetonlösung sofort in eine 10 mm-Küvette, verschließt diese und mißt sofort hinter einem Gelbfilter.

Auswertung nach Eichkurve. Der mittlere Fehler beträgt etwa 0,5% im Bereich von 0,2—0,3 mg. Mit einem Fehler der Einzelmessung von etwa 2% lassen sich noch Mengen von 0,025 mg messen. Bei 0,01 mg sind die Färbungen eben noch wahrnehmbar.

*1,3,6,8-Tetranitro-carbazol.* Es wurde ein mehrfach aus Dioxan umkrystallisiertes Produkt vom Smp. 286—288° (Zers.) verwendet. Die mit Lauge und Aceton entstehenden Gelbfärbungen bzw. bei viel Substanz olivgrünen Färbungen sind nicht sehr beständig. Bedeutend besser eignen sich die prächtig amethystvioletten Färbungen, die aus ihnen durch schwaches Ansäuern mit wasserfreier Essigsäure entstehen. Für das Zustandekommen maximaler Färbungen sind verschiedene Umstände, so insbesondere die Konzentration der Lauge, der Wassergehalt der Acetonlösung, die Dauer des Schüttelns und der Zeitpunkt des Ansäuerns kritisch. Bei der nachstehend beschriebenen Arbeitsweise, die sich in zahlreichen Versuchen als günstig erwiesen hat, sind sämtliche Anweisungen genau zu befolgen.

*Arbeitsvorschrift*: 15,0 ml einer Lösung von 0,1—0,5 mg des Stoffes in Aceton werden in einen zylindrischen 40ml-Schütteltrichter (Durchmesser etwa 2,5 cm, Länge des eigentlichen Gefäßes etwa 10 cm) einpipettiert und mit 1 ml 50 Gew.%iger Kalilauge (Reagens Nr. 3) versetzt. Dem verschlossenen Trichter werden genau 30 sec lang je Sekunde 4 gleichmäßige, nicht zu krampfige Schüttelstöße in vertikaler Richtung erteilt. Zahl und Rhythmus der Stöße werden an einer Stopp-

uhr kontrolliert, die genau beim Beginn des Schüttelns in Gang gesetzt wird. Zeigt diese Uhr 45 sec, wird die untere Schicht rasch abgelassen, bei 60 sec (alle Zeiten vom Beginn des Schüttelns an gerechnet) bläst man 0,25 ml Eisessig aus einer Pipette in kräftigem Strahl dazu und schwenkt einmal gelinde um (nicht umschütteln!), wodurch die olivgelbe Färbung der Acetonschicht in ein schönes Amethystviolett umschlägt. Man gießt durch die obere Trichteröffnung sofort in eine 10mm-Küvette, verschließt diese und mißt sofort hinter einem Gelbfilter.

Auswertung nach Eichkurve. Der mittlere Fehler beträgt im Bereich von 0,4 mg etwa 1%.

Ganz besonders bei der Bestimmung dieser Nitroverbindung muß darauf geachtet werden, daß die Acetonlösung kein Wasser enthält. Wenn beispielsweise mit wasserfreier Lösung eine Absorption von 70% zu erwarten ist, wird nach Zusatz eines Tropfens Wasser vor dem Schütteln mit der Kalilauge ein Abfall der Absorption auf 62%, durch 3 Tropfen Wasser auf 56% beobachtet. Entsprechende Wassermengen, zur fertigen amethystvioletten Färbung zugesetzt, ergaben einen Abfall der Absorptionswerte auf nur 69 bzw. 68,5%. Eine wesentliche Erhöhung der Eisessigmenge läßt die Werte ebenfalls absinken.

Starke Kalilauge ist zweckmäßiger als schwächere, z. B. 10 oder 20%ige Lauge. Eine Erhöhung der Konzentration über 50 Gew.% hinaus bringt jedoch wieder Nachteile infolge schneller Vergänglichkeit der Färbungen. So war mit einer Lauge aus 6 g Kaliumhydroxyd und 4 g Wasser die Grüngelbfärbung bei sonst gleichen Bedingungen nach 30 sec bereits wieder zersetzt. Ein deutlicher Einfluß des Lichtes auf die Haltbarkeit der Färbungen konnte nicht beobachtet werden.

Abweichungen vom angegebenen Schüttelrhythmus verändern die erzielbare Farbtiefe ebenso wie ein zu kraftloses oder ein übertrieben starkes Schütteln. Hier handelt es sich um eine besonders kritische Stelle des Verfahrens. Trotzdem zeigte sich, daß Versuchsansteller, denen das Verfahren nur durch den Wortlaut der Vorschrift mitgeteilt worden war, nach ganz wenigen anfänglichen Versagern konstante Werte erzielten. Durch den vorgeschriebenen Schüttelrhythmus geht der unerfahrene Versuchsansteller von einem anfänglich eventuell zu heftigen Schütteln ganz von selbst auf das weniger anstrengende Mittelmaß an Schüttelstärke über. Es empfiehlt sich, daß jeder Versuchsansteller seine eigene Eichkurve benutzt. Durch gelegentlich eingeschobene Versuche mit einer Standardlösung kann jeder leicht kontrollieren, ob es ihm gelingt, die Arbeitsweise beizubehalten und dementsprechend die gleichen Eichwerte zu erzielen.

Da Temperaturen der Acetonschicht von mehr als 22° C nach Zufügen des Eisessigs nicht günstig sind, mögen Versuchsansteller, deren Handwärme solche Temperaturen in den Lösungen verursacht, den Trichter beim Schütteln mit einem Tuch anfassen.

1,8-Dichlor-3,6-dinitro-carbazol, ein für gewisse Zwecke ebenfalls brauchbares Insekticid, gibt bei Anwendung dieser colorimetrischen

Methode orangegelbe Färbungen mit der Kalilauge, die auf Zusatz von Essigsäure verschwinden. Eine Störung der Bestimmung von Tetranitrocarbazol durch Dichlor-dinitro-carbazol ist also nicht zu befürchten. Liegt aber ausschließlich letzteres vor, so erscheint es nicht ausgeschlossen, durch Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens, jedoch unter Fortlassung der Essigsäure und Verwendung eines grünen oder blauen Filters Näherungsbestimmungen durchzuführen.

*Extraktion der Wirkstoffe aus Fertigpräparaten.*

Die vier Wirkstoffe sind sämtlich leicht genug in Aceton löslich, um das folgende einfache Verfahren zu ermöglichen. Man spült beispielsweise 0,100 g des Fertigpräparates mit Aceton in einen 50 ml-Meßkolben, füllt mit Aceton bis zur Marke, schüttelt öfter (alle 10 min) kräftig um und läßt nach Ablauf von etwa 1—2 Std das Unlösliche absitzen. Die Acetonlösung pflegt völlig klar zu werden. Aus ihr kann man die erforderlichen Mengen durch Abpipettieren geeigneter Volumina entnehmen. Diese Mengen errechnen sich aus den bei den einzelnen Wirkstoffen angegebenen günstigen Meßbereichen und aus den in der Einwage zu erwartenden Wirkstoffmengen. Diese sind entweder angenähert bekannt oder durch einen Vorversuch angenähert zu bestimmen. Bei einem 10%igen Fertigpräparat aus Tetranitro-carbazol beispielsweise wäre es günstig, aus einer wie vorstehend bereiteten Acetonlösung 15,0 ml abzupipettieren, mit reinem Aceton auf 100 ml aufzufüllen und aus dieser Lösung für jeden Farbansatz 15,0 ml (enthaltend 0,45 mg Wirkstoff) zu nehmen. Zur Erhöhung der Genauigkeit empfiehlt es sich, 3—5 Farbansätze nacheinander zu machen und den Mittelwert zu nehmen.

Wenn durch Absitzenlassen keine völlig klaren Acetonlösungen erhalten werden können, muß man die Acetonlösung durch ein Papierfilter geeigneter Dichte filtrieren, Rückstand und Filter quantitativ mit Aceton auswaschen und das Acetonfiltrat auf ein geeignetes Volumen auffüllen.

Störungen der Farbreaktionen durch die in den Fertigpräparaten üblicherweise enthaltenen Hilfsstoffe konnten bisher nicht beobachtet werden.

## Literatur.

[1] II. Mitteilung: Pyrethrum; diese Z. **113**, 1 (1938). — [2] Vgl. z. B. Rev. Prod. chim. Actual. sci. réun. **50**, 181—85 (1947). — Chem. Zbl. **119**, I, 611 (1948). — [3] Janovsky, J. V., u. L. Erb: Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2158 (1886). — Janovsky: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 971 (1891). — Reitzenstein, F., u. Stamm: J. prakt. Chem. [2], **81**, 167 (1910); Chem. Zbl. **1910**, I, 1432; zit. nach Houben: Methoden der organ. Chemie, Bd. IV, 3. Aufl., S. 275. — [4] Fischer, W.: Diese Z. **112**, 91 (1938).

Dr. Walter Fischer, Biologische Zentralanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem, Königin-Luise-Straße 19.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

# Quantitative Bestimmung von Natriumsulfat, Natriumsulfit, Natriumthiosulfat, Natriumsulfid und Natriumpolysulfid ($Na_2S_2$), Natriumoxyd und Natriumcarbonat nebeneinander.

Von

WERNER SACK.

Mit 1 Textabbildung.

*(Eingegangen am 22. April 1950.)*

## Einleitung.

Die vorliegende Arbeit stellt einen speziellen Teil einer größeren im Gang befindlichen Untersuchung der Vorgänge bei der Reduktion von Natriumsulfat mit Kohle beim Erhitzen dar. Letztere Untersuchung hängt wiederum eng mit der Aufklärung der Reaktionen beim Erschmelzen von Glas aus Siliciumdioxyd, Natriumsulfat,Calciumcarbonat und Kohle zusammen. Um einen genaueren Einblick in die zum Teil sehr mannigfaltigen Reaktionen zu gewinnen, die sich bei der Reduktion von Natriumsulfat durch Kohle abspielen, erwies es sich als notwendig, die zahlreichen, in den festen Reaktionsprodukten nebeneinander vorhandenen Verbindungen quantitativ zu bestimmen.

Für die quantitative Bestimmung von Natriumsulfat, Natriumsulfit, Natriumthiosulfat, Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat einzeln und im gewissen Umfange auch nebeneinander finden sich zahlreiche Angaben mit den entsprechenden Literaturhinweisen bei A. KURTENACKER[1] sowie bei anderen Autoren[2]. Bei eigenen Arbeiten waren in festen Reaktionsprodukten quantitativ nebeneinander zu ermitteln: Natriumsulfat, Natriumsulfit, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit, Natriumcarbonat, Natriumoxyd (bzw. Natriumhydroxyd in Lösung) und Natriumpolysulfid, wobei das Gemenge in der Hauptsache aus Natriumsulfat und Natriumsulfid bestand. Die anderen Verbindungen traten in den Reaktionsprodukten zumeist in kleineren Anteilen von 1—8% auf.

[1] KURTENACKER, A.: Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag 1938. Die Chemische Analyse, Bd. 38.

[2] GOEHRING, M.: Diese Z. **128**, 6 (1947). — FEHÉR, F., B. TALPAY, u. E. HEUER: Z. anorg. Chem. **255**, 366 (1948). — FEHÉR, F., H. KLUG, u. L. EMMERICH: Z. anorg. Chem. **260**, 273 (1949). — KARCHMER, J. H., u. J. W. DUNAHOF: Analytic. Chemistry **20**, 915—18 (1948). — Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **120**, II, 788, (1949). — WILLARD, H. H., u. F. FENWICK: J. Amer. Chem. Soc. **45**, 645 (1923).

Bei der Ausarbeitung einer geeigneten quantitativen Analysenmethode wurde auf bewährte Verfahren zurückgegriffen und, wo notwendig, wurden diese abgeändert bzw. ergänzt.

## Durchführung.

Die folgenden Einzelbestimmungen wurden immer in Gegenwart aller der in der Einleitung genannten Verbindungen durchgeführt, worauf fortan nicht mehr besonders hingewiesen wird.

### *1. Bestimmung von Natriumsulfid und Natriumpolysulfid* ($Na_2S_2$) *als Summe.*

Zunächst erfolgte die Bestimmung des Sulfidgehaltes potentiometrisch nach den Angaben von H. H. Willard und F. Fenwick[3, 4]. Diese Methode liefert so ausgezeichnete Ergebnisse infolge des ungewöhnlich scharfen Potentialsprunges (Abb. 1, Kurve *a*), daß sie der jodometrischen Sulfidbestimmung gleichwertig ist, wie Kontrollbestimmungen ergeben haben. Verfasser verwenden eine Platinelektrode als Indikatorelektrode und ammoniakalische Silbernitratlösung als Titrierflüssigkeit. (Auf 1 l 0,05n Silbernitratlösung werden 30 ml 28% Ammoniak zugegeben.) Das Verfahren gründet sich auf die Fällung von Silbersulfid in ammoniakalischer Lösung[5]:

$$2\,AgNO_3 + Na_2S = Ag_2S + 2\,NaNO_3.$$

Gleichzeitig anwesendes Sulfat, Sulfit, Thiosulfat, Chlorid und Polysulfid sowie ein Überschuß an Natriumhydroxyd und Ammoniumhydroxyd stören nach diesen Angaben nicht.

Es zeigte sich jedoch, daß Natriumpolysulfid (in den erhaltenen Reaktionsprodukten wahrscheinlich als $Na_2S_2$ vorliegend) stört, da es in Lösung einen nahezu gleichen Potentialsprung (mit dem fast gleichen experimentell bestimmten Umschlagspotential von 180 gegenüber 150 Millivolt) wie reines Natriumsulfid ergibt. Zur Klärung dieses abweichenden Befundes wurde zunächst eine Natriumpolysulfidlösung mit bekanntem Gehalt hergestellt und bestimmte Mengen hiervon nach obigen Angaben mit eingestellter ammoniakalischer Silbernitratlösung titriert.

Als Meßkette wurde für sämtliche Titrationen ebenfalls Platin als Indikator- und die gesättigte Kalomelelektrode als Vergleichselektrode verwendet. Die Messungen wurden mit einem Ionometer nach Lautenschläger durchgeführt. Während der Titration findet ein Wechsel der Polarität statt.

---

[3] J. Amer. Chem. Soc. **45**, 645 (1923).

[4] Müller, E.: Die elektrometrische Maßanalyse, 7. Aufl. 1944, Verlag Th. Steinkopff, S. 148.

[5] Lestelle, H.: Compt. rend. **55**, 739 (1868); vgl. diese Z. **2**, 94 (1863).

*Herstellung einer polysulfidfreien Natriumsulfidlösung und einer Natriumpolysulfidlösung mit bekanntem Gehalt.*

Eine abgewogene Menge farbloses $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ wurde zur Entfernung von Natriumsulfat, Natriumsulfit, Natriumthiosulfat und eventuell von Natriumcarbonat (Substanz war schon einige Jahre alt) in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade in mäßiger Wärme gelöst. Vom Bodenkörper (bestehend aus den zuvor genannten Stoffen) wurde nach dem Abkühlen durch ein trockenes Filter in einen Meßkolben abfiltriert und, ohne auszuwaschen, mit ausgekochtem destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Lösung war ungefähr $^1/_5$ normal und wasserklar. Der genaue Sulfidgehalt wurde jodometrisch und potentiometrisch ermittelt, die Ergebnisse stimmten ausgezeichnet überein. Die jodometrische Bestimmung erfolgte nach den Angaben von A. Kurtenacker[6]. Hiernach wurde der Sulfidschwefel mit einer frischen Aufschlämmung von Zinkcarbonat gefällt und nach Auswaschen dieser Niederschlag in überschüssiger, mit 15% Salzsäure angesäuerter Jodlösung gelöst und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. Direktes Zugeben der alkoholischen Sulfidlösung zu überschüssiger, mit 10% Essigsäure angesäuerter Jodlösung ergab zu hohe Werte gegenüber der potentiometrischen Bestimmungsmethode. Dies liegt daran, daß sich bereits während des Filtrierens Natriumsulfit bildet, welches wohl jodometrisch, nicht aber potentiometrisch erfaßt wird. Erkennbar wird diese Oxydation des Natriumsulfids zu Natriumsulfit dann, wenn man nach dem Filtrieren der alkoholischen Sulfidlösung diese nicht mit destilliertem Wasser, sondern mit absolutem Alkohol zur Marke auffüllt. Es tritt alsbald eine Trübung der wasserklaren Lösung auf, die mit der Zeit zunimmt und darauf beruht, daß Natriumsulfit in absolutem Alkohol unlöslich ist. Zum qualitativen Nachweis des gebildeten Natriumsulfits wurde eine bestimmte Menge der zuvor genannten trüben Lösung mit 0,1 molarer Bariumchloridlösung versetzt und der entstehende Niederschlag von Bariumsulfit durch ein schwarzes Filter abfiltriert und ausgewaschen. Beim Übergießen dieses Niederschlages mit warmer 15% Salzsäure geht er vollständig in Lösung unter gleichzeitigem Geruch nach Schwefeldioxyd und Entfärbung von vorgelegter Jodlösung.

Von dieser so hergestellten Natriumsulfidlösung wurde dann eine bestimmte Menge in ein Becherglas abpipettiert, entsprechend dem Sulfidgehalt nach der Reaktionsgleichung $Na_2S + S = Na_2S_2$ eine äquivalente Menge Schwefelblüte hinzugegeben und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Umsetzung des Schwefels erhitzt, ohne Rücksicht auf noch stattfindende Nebenreaktionen. Die nunmehr goldgelbe Lösung wurde nach dem Abkühlen quantitativ in einen Meßkolben gespült und mit ausgekochtem destilliertem Wasser aufgefüllt. Der genaue Polysulfidgehalt wurde nach der gleichen Methode wie der Sulfidgehalt jodometrisch bestimmt. Bei Zugabe einer frischen Aufschlämmung von Zinkcarbonat fällt der Polysulfidschwefel quantitativ unter gleichzeitiger Schwefelausscheidung und Verschwinden der goldgelben Farbe nach:

$$Na_2S_2 + ZnCO_3 = ZnS + S + Na_2CO_3,$$

also nach einem analogen Reaktionsprinzip, wie es der später[7] folgenden Umsetzung von Natriumpolysulfid mit Silbernitrat entspricht.

Das Natriumpolysulfid reagiert mit der ammoniakalischen Silbernitratlösung offenbar ebenfalls so wie reine Polyschwefelwasserstoffe mit Silbernitrat nach den Gleichungen:

[6] Kurtenacker, A., a. a. O., S. 127—129.

[7] Fehér, F., H. Klug, u. L. Emmerich: Z. anorg. Chem. **260**, 273 (1949).

$$H_2S_n + 2\,AgNO_3 = Ag_2S + (n\text{-}1)\,S + 2\,HNO_3$$
$$\text{bzw. } Na_2S_2 + 2\,AgNO_3 = Ag_2S + S + 2\,NaNO_3.$$

Die erhaltenen Potentialkurven zeigen einen ausgeprägten ersten und einen weniger ausgeprägten zweiten Sprung (Abb. 1, Kurve *b*). Der erste Sprung entspricht dem Gehalt an Polysulfid, während für den zweiten Sprung keine Beziehung zum Gehalt der verwendeten Lösung gefunden werden konnte. Für den zweiten Sprung ergab sich folgende Deutung: in der austitrierten Lösung hatte sich kein Silbersulfidniederschlag ausgeschieden. Diese Lösung, die je nach der vorgelegten Polysulfidmenge von hellbrauner bis tief schwarzbrauner Farbe war, enthielt das gebildete Silbersulfid in kolloidaler Form und zeigte noch in starker Verdünnung das für Kolloide charakteristische Tyndallphänomen. Der nach obiger Reaktionsgleichung entstehende Schwefel scheidet sich in kolloidaler Verteilung aus und hält offensichtlich als Schutzkolloid das Silbersulfid kolloidal in Lösung. Der zweite Sprung entspricht danach der Entladung der kolloiden Silbersulfid - Schwefel - Teilchen, also dem isoelektrischen Punkt dieses Kolloids.

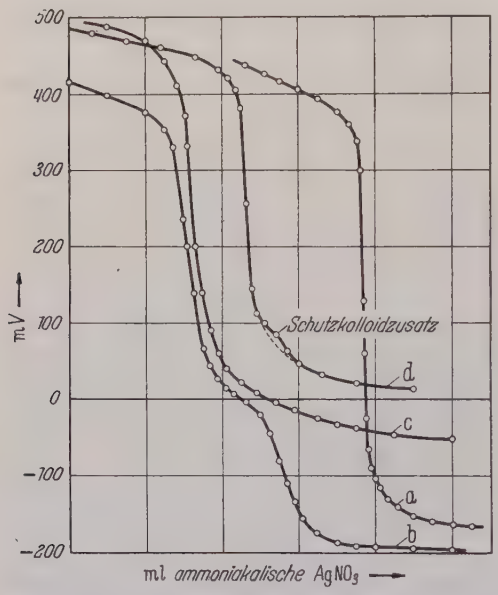



Abb. 1. Potentiometrische Titrationskurven von Natriumsulfid- und Natriumpolysulfidlösungen mit 0,1 n ammoniakalischer Silbernitratlösung. Kurven *c* und *d* sind zwecks besserer Übersicht parallel verschoben. *a* Titration einer Natriumsulfidlösung; *b* Titration einer Natriumpolysulfidlösung; *c* Titration einer Natriumpolysulfidlösung mit Zusatz an Flockungsmittel (Bariumnitrat oder Natriumchlorid); *d* Titration einer Natriumpolysulfidlösung mit Schutzkolloidzusatz (1% Tanninlösung) während der Titration.

Setzt man nämlich der vorgelegten Polysulfidlösung von Anfang an etwas festes Flockungsmittel, wie Bariumnitrat oder Natriumchlorid, zu (im letzten Falle gleichzeitig noch etwas Ammoniak, um sicher zu gehen, daß kein Silberchlorid ausfällt), so flockt das Silbersulfid nach jedem Reagenszusatz gut aus, und die erhaltene Kurve zeigt nur einen einzigen deutlichen Potentialsprung (Abb. 1, Kurve *c*). Zum weiteren Beweis, daß es sich bei dem zweiten Sprung tatsächlich um Kolloidflockung handelt, wurden zu einer anderen Probe nach der Titration bis zum Ende des ersten Potentialsprunges und vor Beginn des zweiten einige Milliliter einer 1% Tannin-

lösung als Schutzkolloid zugesetzt. Bei weiterer Titration blieb dann der zweite Potentialsprung aus, solange das Schutzkolloid wirksam war. Die erhaltene Potentialkurve (Abb. 1, Kurve *d*) zeigt also ebenfalls nur einen einzigen deutlichen Sprung mit einem kleinen Knick an der Stelle der Tanninzugabe. Dieses Ergebnis steht mit der bekannten Tatsache im Einklang, daß man ein weniger stabiles Kolloid durch Zugabe eines stabileren (meist lyophilen) Schutzkolloids bis zu einem gewissen Grade unempfindlich machen kann gegenüber Flockungsmittelzusatz. Im genannten Falle wurde das Silbersulfid-Schwefel-Sol durch Zugabe von Tanninlösung stabilisiert gegenüber der ammoniakalischen Silbernitratlösung, die nach Durchschreiten des Äquivalenzpunktes als Flockungsmittel wirkt.

Bei der potentiometrischen Titration einer polysulfidfreien, wasserklaren Natriumsulfidlösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung (Abb. 1, Kurve *a*) flockt das Silbersulfid nach jeder Reagenszugabe aus, und man erhält keine kolloidale Silbersulfidlösung. Auch stellt sich hierbei der Galvanometerausschlag sehr schnell auf einen konstanten Wert ein, und man kann eine solche Titration in etwa 10 min beenden. Die Titration einer Natriumpolysulfidlösung ohne Flockungsmittelzusatz erfordert dagegen erheblich mehr Zeit infolge der langsameren Gleichgewichtseinstellung, die besonders nach dem ersten Potentialsprung sehr träge erfolgt und bei nicht genügender Wartezeit erheblich streuende Meßwerte ergibt. Der so ermittelte potentiometrische Polysulfidgehalt liegt in merklicher Weise tiefer als der nach der obigen jodometrischen Methode über die Fällung als Zinksulfid bestimmte Gehalt, wobei der jodometrische Wert als Grundlage diente. (Je nach der Konzentration der vorgelegten Natriumpolysulfidlösung traten Abweichungen bis zu 3% des Gesamtgehaltes auf.) Weitere, im Anschluß daran durchgeführte Bestimmungen mit derselben Natriumpolysulfidlösung, jedoch unter Zusatz von Flockungsmittel, ließen sich nahezu ebenso schnell durchführen wie die obenerwähnte Sulfidbestimmung und ergaben gegenüber der vorhergehenden Titration höhere Werte, die gut mit den jodometrischen Resultaten übereinstimmten. Dieses Verhalten zeigt, daß nicht der zeitliche Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Polysulfidlösung für die abweichenden potentiometrischen Resultate von den jodometrischen verantwortlich zu machen ist. Wahrscheinlich ist vielmehr ein bestimmter Elektrolytgehalt in Gestalt des Natriumpolysulfids zur Stabilisierung des Silbersulfid-Schwefel-Sols mit notwendig oder zumindest daran adsorptiv[8] so fest gebunden, daß der erste Potentialsprung etwas zu früh auftritt, wenn von Anbeginn kein Flockungsmittel zugesetzt wird.

[8] Diese Erscheinung ist in der Kolloidchemie durchaus bekannt; z. B. läßt sich das aus Eisen(III)-chlorid hergestellte Grahamsche Eisenhydroxydsol sehr schwer chloridfrei dialysieren.

Nach diesen Erkenntnissen erfolgte die Bestimmung des Natriumsulfid- und Natriumpolysulfidgehaltes gemeinsam nach der potentiometrischen Methode von Willard und Fenwick[3]. Zur Verringerung der Luftoxydation des Natriumsulfits wurde zur Analyse ein Teil der festen Substanz in 5% Alkoholwasser[9] gelöst. Die Lösung reagiert alkalisch, und wie erwartet verlief die Prüfung auf Hydrogensulfidschwefel mit $\alpha$-Nitroso-$\beta$-Naphthol[10] negativ. Besaß die alkoholische Lösung einen gelben Farbton (Polysulfidgehalt), so wurde für die potentiometrischen Titrationen von Anbeginn stets festes Flockungsmittel zugesetzt. Die Titration ergibt den Gehalt des sulfidisch gebundenen Schwefels. Berechnet wurde daher das Ergebnis nur auf Natriumsulfid und ein geringer Fehler (bedingt durch den polysulfidisch gebundenen Schwefel) in Kauf genommen.

*2. Einzelbestimmung von Natriumthiosulfat und Natriumsulfit.*

Es wurde hierfür die gleiche alkoholische Lösung wie für 1. verwendet. Eine bestimmte Anzahl Milliliter dieser Lösung wurden zur Entfernung des Sulfid- und Polysulfidschwefels mit einer frischen Aufschlämmung von Zinkcarbonat[6] versetzt und das Filtrat in überschüssige, mit 10% Salzsäure schwach angesäuerte Jodlösung fließen gelassen. Der Jodüberschuß wurde mit Thiosulfat zurücktitriert. Der Jodverbrauch ($a$ Milliliter) ergibt den Thiosulfat- und Sulfitgehalt.

Aus einer zweiten, gleichgroßen Menge obiger alkoholischer Lösung wurde wieder der Sulfid- und Polysulfidschwefel mit Zinkcarbonat entfernt und im Filtrat Natriumthiosulfat neben Natriumsulfit nach der Formaldehydmethode[11] bestimmt. Hiernach wurde das Filtrat mit wenigen Millilitern 40%iger Formaldehyd-Lösung[12] versetzt, mit 10%iger Essigsäure angesäuert, wobei das gegen Jod beständige Formaldehydbisulfit entsteht, und der Thiosulfatgehalt sofort jodometrisch unter Verbrauch von $b$ Milliliter Jodlösung bestimmt.

Aus der Differenz $a$—$b$ errechnet sich der Natriumsulfitgehalt.

*3. Bestimmung von Natriumsulfat.*

Die Natriumsulfatbestimmung wurde durchgeführt nach der üblichen gravimetrischen Methode als Bariumsulfat und auch nach der Titrationsmethode von E. Benesch[13]. Im letzteren Falle wird das Natriumsulfat durch Umsetzung mit Baritwasser und Ammoniumcarbonatlösung in eine äquivalente Menge Natriumcarbonat überführt, welches dann mit

[9] Kurtenacker, A., a. a. O., S. 67.

[10] Kutzelnigg, A.: Angew. Chem. **61**, 440 (1949); diese Z. **130**, 317 (1950).

[11] Kurtenacker, A.: l. c., S. 132.

[12] Nach A. Kurtenacker genügen 5 ml 40%iger Formaldehyd zur Bindung von ungefähr 50 ml 0,4 n Natriumsulfitlösung.

[13] Benesch, E.: Chem. Ztg. **47**, 366 (1923); vgl. diese Z. **70**, 84 (1927).

Salz- oder Schwefelsäure titriert werden kann. Vor Anwendung der beiden Bestimmungsmethoden müssen sämtliche anderen Schwefelverbindungen, wie Natriumsulfid, -polysulfid, -thiosulfat, und Natriumsulfit entfernt werden, wobei gleichzeitig Entfernung bzw. Neutralisation des Natriumcarbonat- und Natriumhydroxydgehaltes eintritt. Weiterhin muß die das Natriumsulfat enthaltende Lösung vor Anwendung der Methode nach E. Benesch genau neutralisiert werden (am sichersten gegen eine Vergleichslösung). Zur Entfernung der obengenannten Schwefelverbindungen wurde eine abgewogene Menge der festen Substanz in überschüssige, siedende Salzsäure (1 : 1) eingebracht. Hierbei schied sich Schwefel aus (entsprechend dem Gehalt an Polysulfid und Thiosulfat) unter gleichzeitigem Freiwerden von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd (entsprechend dem Gehalt an Sulfid, Polysulfid, Sulfit und Thiosulfat). Die Lösung wurde dann solange im gelinden Sieden gehalten, bis der vielfach kolloidal ausgeschiedene Schwefel gut ausgeflockt war und die Lösung klar erschien (eventuell 1—2mal destilliertes Wasser nachgießen). Daraufhin wurde filtriert, ausgewaschen und nach einer der obenbenannten Methoden der Sulfatgehalt bestimmt.

Die zahlreich durchgeführten Bestimmungen nach beiden Methoden ergaben auf 1% übereinstimmende Werte.

Nach A. Kurtenacker[14] soll die Zersetzung von Thiosulfat mit Salzsäure über die als Zwischenprodukte auftretenden Polythionate erfolgen und dabei gewisse Mengen Sulfat entstehen lassen. Der daraus resultierende Fehler soll erheblich sein. Dies konnte nicht bestätigt werden, was aber nicht ausschließt, daß bei höherem Thiosulfatgehalt, als wie es in den untersuchten Substanzen der Fall war, die Reaktion derart verlaufen kann.

Von Bedeutung für die Zersetzung der obigen Schwefelverbindungen zeigte sich der Konzentrationseinfluß der verwendeten Salzsäure. War die Konzentration der Säure zu gering, so lagen die nach beiden Methoden erhaltenen Sulfatwerte stets zu hoch gegenüber den Werten bei Verwendung von konzentrierterer Salzsäure. Auch differierten erstere Werte untereinander stärker.

### *4. Bestimmung von Natriumcarbonat.*

Zur Carbonatbestimmung wurde ebenfalls die unter 1. hergestellte alkoholische Lösung verwendet. Die Bestimmung erfolgte nach den Angaben von Calcott und Mitarbeitern[15]. Eine bestimmte Anzahl Milliliter der alkoholischen Lösung versetzt man mit Bariumchlorid, worauf Bariumsulfat, Bariumsulfit und Bariumcarbonat ausfallen.

[14] Kurtenacker, A., l. c., S. 106 und S. 122.
[15] Kurtenacker, A., l. c., S. 134.

Bariumthiosulfat[16] fällt erst aus konzentrierteren Lösungen. Letzteres ist zu beachten und unter Umständen die Lösung vor dem Ausfällen erst entsprechend dem jodometrisch bestimmten Thiosulfatgehalt zu verdünnen. Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag wird in überschüssige, siedend heiße 0,5 n Salzsäure eingetragen und bis zur Entfernung von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd weiter erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 0,5 n Natronlauge und Methylorange der Säureüberschuß zurücktitriert. Vom Ergebnis wird die dem jodometrisch bestimmten Sulfitgehalt entsprechende Säuremenge abgezogen, worauf der Rest den Natriumcarbonatgehalt ergibt.

*5. Bestimmung von Natriumoxyd als Natriumhydroxyd.*

Zur Natriumhydroxydbestimmung wurde wieder die unter 1. hergestellte Lösung verwendet. Eine bestimmte Menge hiervon wurde in überschüssige, siedende n Salzsäure eintropfen gelassen und bis zur Entfernung von Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd weiter im gelinden Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit n Natronlauge der Säureüberschuß unter Verwendung von Methylorange zurücktitriert. Von der verbrauchten Säuremenge wurden die entsprechenden Säureanteile, welche auf das vorher bestimmte Natriumsulfid und Polysulfid, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit und Natriumcarbonat entfallen, in Abzug gebracht. Aus der restlichen verbrauchten Säuremenge errechnet sich der Natriumhydroxyd- bzw. Natriumoxydgehalt.

Die Ergebnisse stimmten ausgezeichnet überein.

*Zusammenfassung.*

Es waren in festen Reaktionsprodukten Natriumsulfat, Natriumsulfit, Natriumsulfid und Natriumpolysulfid ($Na_2S_2$), Natriumoxyd und Natriumcarbonat quantitativ nebeneinander zu bestimmen.

Nach der angegebenen Methode erfolgte die Bestimmung von:

1. Natriumsulfid und Natriumpolysulfid gemeinsam potentiometrisch mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und einer Indikatorelektrode aus Platin.

2. Natriumthiosulfat und Natriumsulfit jodometrisch nach der Formaldehydmethode.

3. Natriumsulfat gravimetrisch als Bariumsulfat oder acidimetrisch nach Umsetzung in eine äquivalente Menge Natriumcarbonat.

4. Natriumcarbonat acidimetrisch über die Ausfällung als Bariumcarbonat und Zersetzung desselben mit Salzsäure.

[16] Ein Teil Bariumthiosulfat benötigt etwa 480 Teile Wasser zur Lösung nach W. Autenrieth, A. Windaus. Diese Z. **37**, 290 (1898). — Leo, R.: Monatsh. f. Chem. **43**, 567 (1922); vgl. diese Z. **66**, 112 (1925).

5. Natriumhydroxyd acidimetrisch über die Zersetzung der wäßrigen alkoholischen Lösung der festen Substanz mit Salzsäure.

---

Die Arbeit wurde im Institut für Physikalische Chemie der Universität Jena durchgeführt. Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. E. Kordes, bin ich für seine rege Anteilnahme an der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Ebenso gebührt Dank für gewissenhafte Mitarbeit dem Laboranten, Herrn A. Schauerhammer.

Für die Durchführung der Arbeit stellte das Ministerium für Planung in Berlin in dankenswerter Weise die Mittel zur Verfügung.

Dipl.-Chem. Dr. Werner Sack, Jena, Institut für Physikalische Chemie, Fritz-Reuter-Straße 10.

---

**Berichtigung.**

## Bestimmung von $SO_3$ und $H_2SO_4$ im flüssigen Schwefeldioxyd.

In der unter diesem Titel veröffentlichten Arbeit[1] muß es auf S. 341, 4. Absatz vorletzte Zeile heißen: *Ammoniumchloridlösung* statt Ammoniumsulfatlösung, da $SO_3$ bzw. $H_2SO_4$ als Sulfat bestimmt werden sollen.

Bei dieser Gelegenheit darf ergänzend mitgeteilt werden, daß das Absorptionsverfahren von Grote und Krekeler erstmals von Dr. B. Wurzschmitt, dem Leiter des Untersuchungslaboratoriums der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein für die Bestimmung von Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd im flüssigen Schwefeldioxyd angewendet wurde. Er benützte Ammoniumchloridlösung als Absorptionsflüssigkeit und den von Kurtenacker und Wollak für ähnliche Bestimmungen vorgeschlagenen Formol als Oxydationsschutzmittel für das Schwefeldioxyd beim Ausfällen des Bariumsulfates. Das Verfahren wurde der Rob. Bosch GmbH. im Jahre 1940 von der BASF in Form einer unveröffentlichten geschäftlichen Mitteilung übermittelt, deren Original jedoch im Kriege vernichtet wurde, so daß Verfasser bei der Veröffentlichung über den Ursprung des der Vollständigkeit halber kurz beschriebenen Verfahrens nichts aussagen konnte.

Stuttgart, den 21. Mai 1950. H. Steinle.

[1] Diese Z. 129, 340 (1949).

# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

## I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

**Literatur.** W. RADMACHER und W. EBERT: *Einführung in die Chemie.* Band I und II. VII, 547 Seiten. Fachbücher für Ingenieure. Verlag W. Girardet, Essen 1949. Preis geb. DM 20,—.

Von einigen Büchern, die in letzter Zeit zur Ausbildung chemisch-technischer Hilfskräfte erschienen sind, unterscheiden sich die beiden Bände von RADMACHER und EBERT dadurch, daß sie in der üblichen wissenschaftlichen Weise über das chemische Tatsachenmaterial berichten, wenn auch die Darstellung einfach und klar ist. Erstrebt wird, einen Gesamtüberblick über die Chemie zu geben, soweit er für die Ausbildung von Chemielaboranten als nötig erachtet wird. Zunächst werden in einem allgemeinen Teil die üblichen Grundlagen der theoretischen Chemie erörtert, dann folgt eine kurzgefaßte Darstellung der anorganischen und organischen Chemie, der eine Logarithmentafel angeschlossen ist. Dann wird in einem analytischen Teil zunächst die qualitative Analyse besprochen, wobei für jedes Ion einzelne Reaktionen ausführlich geschildert werden. Anschließend folgt eine kurze Erörterung der organischen Elementaranalyse, der Maßanalyse und der Gasanalyse, während die Gewichtsanalyse nur mit einigen Sätzen abgetan wird. Schließlich werden in einem technologischem Teil wichtige chemische Industrien besprochen. Alle Darstellungen sind durchsetzt mit Rechenaufgaben des betreffenden Gebietes, für die im Anhang die Auflösung gegeben wird. Der II. Band schließt mit Angaben über erste Hilfe bei Unfällen im Laboratorium, über die Behandlung von Platingeräten und über die Atemfilter der Gasmasken.

Nach den Angaben des Vorwortes ist das Buch in erster Linie für die Ausbildung von Laborantenlehrlingen gedacht. Abgesehen von der schon erwähnten, nicht ohne weiteres verständlichen Tatsache, daß die Gewichtsanalyse überhaupt nicht besprochen wird, entspricht der Inhalt im allgemeinen dem beabsichtigtem Zweck. Ob die Darstellung in allen Teilen so entwickelt wurde, daß das Buch auch für die erwähnten Kreise zum Selbststudium dienen kann, muß die Erfahrung lehren. Ohne Frage enthalten die beiden Bände eine Fülle von chemischem Wissen der verschiedensten Gebiete in übersichtlicher Darstellung, so daß sie weite Verbreitung finden werden. A. GEHRING.

**Über die Statistik der Analysenfehler** macht E. C. WOOD[1] Ausführungen. Schon auf die Probenahme können die Prinzipien der mathematischen Statistik angewendet werden, wodurch der Arbeitsaufwand bei hinreichender Zuverlässigkeit der Ergebnisse auf ein Minimum reduziert

[1] Analytica Chimica Acta 2, 441 (1948).

wird. Es wird auf eine neue Art der Bemusterung, die von A. WALD[1] und G. A. BARNARD[2] angegeben wurde, verwiesen. Bei Analysen gleicher Art soll die Streuung der Analysenresultate statistisch in Form geeigneter Tabellen oder einfacher Zeichnungen unter Zugrundelegung der Analyse eines Musters genau bekannter Zusammensetzung dargestellt werden, um die verschiedenen Ursachen der Abweichungen vom Mittelwert (Verschiedenheit der Proben, Fehler in den Apparaturen) auseinanderzuhalten. An einem Beispiel wird nach W. I. YOUDEN[3] gezeigt, daß die Bewertung einer Methode auf statistischer Grundlage zu einem anderen Ergebnis führt, als die sonst gemeinhin gebräuchliche Beurteilung. Wird eine neue analytische Methode unter den Bedingungen $P_1Q_1R_1$ durchgeführt, die sich in $P_2Q_2R_2$ ändern können, dann wird die Durchführung der Analyse unter den 8 Bedingungen $P_1Q_1R_1$, $P_1Q_1R_2$, $P_1Q_2R_1$, $P_1Q_2R_2$, $P_2Q_1R_1$, $P_2Q_1R_2$, $P_2Q_2R_1$, $P_2Q_2R_2$ empfohlen, um den Einfluß dieser Faktoren auf das Ergebnis festzustellen.

J. MANDEL[4] weist darauf hin, daß zweckmäßig schon bei der Planung von Versuchsreihen statistische Gesichtspunkte berücksichtigt werden sollen und daß die Auswertung der Versuchsergebnisse nach statistischen Methoden zu einer differenzierten Beurteilung führt. An Hand von 2 Beispielen (Wasseraufnahme von Isolationsgummi, Überprüfung der Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes bei der Ultraviolettabsorption durch Lösungen von Gummi in Methylcyclohexan) wird die Verwendung einfacher statistischer Formeln gezeigt.

Ausführliche Betrachtungen über die Anwendung statistischer Methoden in der analytischen Chemie findet man auch bei M. VIGNAU.[5]

R. LANG.

**Als Urtiter-Substanz für sehr verdünnte, etwa 0,002n Säuren** schlagen H. BALLCZO und J. SINABELL[6] Kaliumjodat vor, das man durch Abrauchen mit Schwefelsäure und darauf folgendes Glühen mit überschüssiger Borsäure in Kaliummetaborat übergeführt. Dieses wird mit der Säure titriert. Um die bei Molaritäten von über 0,05 m auftretende Bildung stärker dissoziierter Polyborsäuren zu vermeiden, muß in für Mikrotitrationen ziemlich beträchtlichem Volumen gearbeitet werden. Die dadurch verursachten Titrierfehler werden durch eine sogenannte „Doppeltitration" eliminiert. Hierzu werden aliquote Teile, am besten ein und zwei Drittel, nacheinander auf den gleichen Farbton titriert, wobei der kleinere Teil mit destilliertem Wasser auf das gleiche Endvolumen im Umschlagspunkt gebracht wird. Aus der Differenz der beiden Verbrauchsmengen erhält man bei Zugabe gleicher Indikatormengen den fehlerfreien Wert $x = 3\ (a - b)$, worin $a$ den Verbrauch für zwei Drittel, $b$ denjenigen für ein Drittel bedeutet. Für

[1] Ann. Math. Stat. **16**, 117 (1945); J. Amer. Stat. Assoc. **40**, 277.
[2] J. Roy. Stat. Soc. Suppl. **8**, 1 (1946).
[3] Analytic. Chemistry **19**, 946 (1947).
[4] J. chem. Educat. **26**, 534 (1949).
[5] Chim. anal. **32**, 7, 109, 185 (1949).
[6] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 404 (1949).

die acidimetrische Titration von Boraten eignet sich ein Mischindikator aus Methylrot und Methylenblau am besten, dessen Umschlag durch eine Borsäurekonzentration von 0,03 m noch nicht beeinflußt wird.

Man löst 0,750 bis 0,800 g reines Kaliumjodat zu einem Liter und erhitzt 10 ml dieser Lösung in einem Platintiegel mit 2-3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbad bis zum beginnenden Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Nach kurzem Abkühlenlassen fügt man ungefähr 60 mg Borsäure hinzu und raucht die restliche Schwefelsäure auf dem Sandbad und über kleiner freier Flamme ab. Die dabei eintretende Zersetzung des Kaliumjodats ist beendet, wenn keine violetten Dämpfe mehr entweichen und die Schmelze glasklar geworden ist. Durch 10—20 min langes Glühen über der vollen Flamme eines Teclubrenners wird die Umsetzung vollständig; Alkaliborate sind erst bei Gebläsetemperatur merklich flüchtig. Die Schmelze wird durch mehrmaliges Auslaugen mit kleinen Mengen heißen Wassers gelöst, worauf man nach Auffüllen auf 50 ml aliquote Teile der Lösung von etwa 25 und 10 ml in der angegebenen Weise mit der zu prüfenden Salzsäure titriert.

Das Verfahren ist ausgearbeitet worden, um die für eine mikrovolumetrische Bestimmung von *Lithium* als Metaborat benötigte stark verdünnte Säure einzustellen. Das Lithiummetaborat war dabei aus Lithiumsulfat durch Glühen mit Borsäure gewonnen worden; nach der gleichen Methode ist es auch möglich, die Summe der Alkalimetall-Äquivalente maßanalytisch zu bestimmen. A. Eichler.

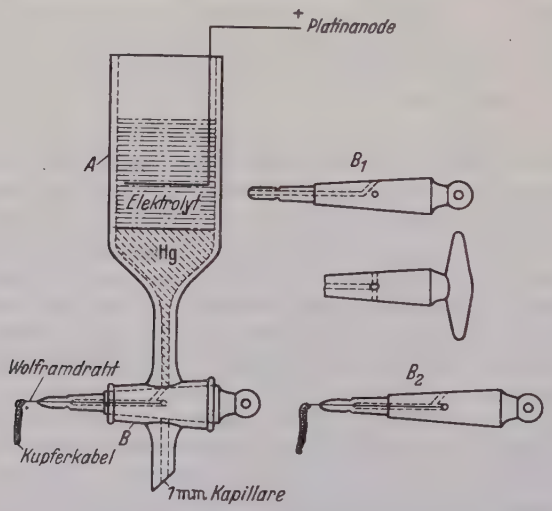



Abb. 1. Quecksilberkathodenzelle nach Rynasiewicz.

**Eine einfache Form der Quecksilberkathodenzelle** an Stelle der bekannten Zelle von A. D. Melaven[1] empfiehlt J. Rynasiewicz[2].

Die in Abb. 1 wiedergegebene Vorrichtung besteht aus dem Becher *A*, der unten mit dem Dreiweghahn *B* verbunden ist. In die seitliche Bohrung des Hahns ist

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **2**, 180 (1930); vgl. diese Z. **83**, 131 (1931).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 756 (1949).

ein Wolfram- oder Platindraht eingeschmolzen. Er reicht bis zur Querbohrung (siehe $B_2$ in der Abbildung) und ermöglicht dadurch Stromdurchgang durch die Zelle während der Gesamtdauer der Elektrolyse und während des Ablassens des Amalgams. Die Zelle wird bei Stellung $B_2$ des Hahns zu etwa 2 cm Höhe mit Quecksilber gefüllt, darauf kommt die zu elektrolysierende Lösung. Man elektrolysiert mit etwa 2 Ampere unter Rühren sowohl des Quecksilbers als auch der Lösung, läßt dann das Amalgam ab und spült mit frischem Quecksilber nach. Aus einer Lösung von 0,1 g Eisen wird in 50 min das Eisen so weit abgeschieden, daß die Dipyridyl-Probe negativ ausfällt. Die Zelle kann in größeren oder kleineren Abmessungen für Makro- oder Mikrobestimmungen ausgeführt werden.

H. Zellner.

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

**Zur Bestimmung von kleineren Arsenmengen als 1 mg** empfiehlt D. A. Lambie[1], das Arsen zunächst als Trisulfid abzutrennen, dieses sodann mit Jodlösung in $NaHCO_3$-Lösung zu Arsenat und Schwefel zu oxydieren und schließlich das Arsenat nach der Molybdänblau-Methode von R. Milton und W. D. Duffield[2] colorimetrisch zu bestimmen. Dazu versetzt man die Arsenatlösung mit 2 ml einer Mischung von gleichen Teilen 13 n Schwefelsäure und 9,5%iger Natriummolybdatlösung, 1 ml 0,5%iger Natriummetabisulfitlösung und 1 ml frisch hergestellter 0,2%iger $SnCl_2$-Lösung. Die entstehende Blaufärbung wird nach wenigstens 5 min langem Stehen gemessen. Ein Blindversuch ist gleichzeitig durchzuführen. Der Arsengehalt wird einer Eichkurve entnommen.

R. Lang.

**Zur potentiometrischen Schnellbestimmung von Mangan in Leichtmetallegierungen** empfiehlt G. Maassen[3] eine Modifikation des Verfahrens von P. Dickens und G. Maassen[4], das auf der Oxydation mit Kaliumeisen(III)-cyanid in ammoniakalischer tartrathaltiger Lösung beruht:

$$Mn^{\cdot\cdot} + [Fe(CN)_6]''' \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + [Fe(CN)_6]''''$$

Da die direkte Titration wegen langsamer Potentialeinstellung wenig befriedigt, empfiehlt es sich, mit einem Überschuß an Ferricyanid zu oxydieren und diesen Überschuß nach der analogen, aber potentiometrisch schärfer erfaßbaren Reaktion

$$[Fe(CN)_6]''' + Co^{\cdot\cdot} \longrightarrow Co^{\cdot\cdot\cdot} + [Fe(CN)_6]''''$$

mit eingestellter Kobaltlösung zurückzumessen. Die Bestimmung ist ohne weiteres auch neben großem Aluminium-Überschuß durchführbar. Von Begleitelementen in Leichtmetallen stört nur *Kobalt*, das quantitativ mitbestimmt wird. Belegzahlen zeigen Fehler zwischen 0 und etwa 6% (relativ); Abweichungen dieses Betrages können bei den üblichen Mn-

[1] Analyst (Lond.) **74**, 260 (1949).

[2] Analyst **67**, 279 (1942); durch Chem. Zbl. **114**, II, 934 (1943).

[3] Metallwirtsch. **3**, 257 (1949).

[4] Vgl. diese Z. **114**, 229 (1938); **128**, 343 (1948). Ein ähnliches Verfahren ist von O. Tomiček, Z. Šandl und V. Simon [Coll. czechoslov. chem. Commun. **14**, 20 (1949); vgl. diese Z. **130**, 440 (1950)] beschrieben worden.

Gehalten (etwa 0,2—2%) durchaus in Kauf genommen werden. Zeitbedarf einer Analyse einschließlich Lösen der Probe usw. maximal 17 min.

*Ammoniumtartratlösung.* a) Man löst 2 kg Weinsäure in Wasser und füllt auf 4 l auf. Die Lösung wird mit etwa 2700 ml Ammoniak (0,91) unter Kühlung schwach ammoniakalisch gemacht;

Von *Al-Legierungen* wird 1 g in einer Lösung von 6 g festem NaOH + 25 m Wasser gelöst; alsdann wird mit 50 ml einer Mischung gleicher Raumteile 1 : 1 verdünnter Salz- und Salpetersäure versetzt und kurz aufgekocht. — Von *Mg-Legierungen* (oder auch leicht säurelöslichen Al-Legierungen) wird 1 g in einem Gemisch von 10 ml konzentrierter Salzsäure und 5 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst. Die sauren Lösungen beider Art werden in fließendem Wasser gekühlt und auf etwa 200 ml verdünnt.

Die so erhaltene Lösung gießt man in dünnem Strahl unter mechanischem Rühren in die vorher gekühlte[1] Vorlage, die aus einer Mischung von 100 ml Ammoniumtartratlösung (a) + 60 ml Ammoniak (0,91) und überschüssiger, *genau* abgemessener Kaliumferricyanidlösung (b) (11 g Salz im Liter) besteht (bei Mn-Gehalten bis zu 1,5% genügen 10 ml). Der Überschuß an (b) wird mittels der Kobaltnitratlösung (10 g nickelfreies Salz im Liter) und einer Platinelektrode (Draht, bei Arbeiten in höherer Verdünnung besser: Netz) bis zum Potentialsprung zurücktitriert. Als Akkugegenspannung ist 1 Volt zu empfehlen.

Über die Arbeitstechnik und Erfahrungen mit dem gleichfalls möglichen *citrat-* (statt tartrat-)haltigem Medium, ebenso über Einzelheiten des Einflusses von Begleitelementen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

R. Klockmann.

**Die colorimetrische Bestimmung von Mangan** nach der Peroxydisulfatmethode von H. Marshall[2] untersucht Folke Nydahl[3]. Der Verfasser prüft die Konzentrationseinflüsse aller an der Oxydationsreaktion beteiligten Stoffe und die von einigen Fremdstoffen, wie Halogeniden und organischen Verbindungen. Die störenden Einflüsse der Halogenide werden vermindert, wenn man die Ionen an Quecksilber(II)-Komplex bindet. Folgende Arbeitsmethode hat sich bewährt.

In einem 100 ml fassenden Meßkolben versetzt man die etwa neutrale Mangan-(II)-Salzlösung mit 5 ml der Lösung A, dann 4 g Ammoniumperoxydisulfat und verdünnt auf 90 ml. Man erhitzt eben zum Sieden, stellt die Flamme beiseite und kühlt nach 1 min unter der Wasserleitung ab. Nun verdünnt man zur Marke und mißt die Extinktion. Zur Bereitung der Lösung A löst man 75 g Quecksilber(II)-sulfat in 400 ml konzentrierter Salpetersäure und 200 ml Wasser. Man fügt 200 ml 85%ige Phosphorsäure und 0,034 g Silbernitrat zu und verdünnt die abgekühlte Lösung auf 1 l.

Bis 2,5 mMol $Cl^-$, 5 $\mu$Mol $Br^-$ und 10$\mu$ Mol $J^-$ in 100 ml stören nicht. Sind organische Stoffe zugegen, dann muß die Peroxydisulfatmenge erhöht und die Erhitzungsdauer verlängert werden. Zur Zerstörung von Huminstoffen in Bodenauszügen und Sumpfwässern muß bis zu 1 Std lang erhitzt werden. Der Fehler

[1] Kühlung führt zur Verbesserung des Potentialsprunges; bei höheren Temperaturen beobachtet man eine Abflachung und Verwischung.

[2] Chem. News **83**, 76 (1901).

[3] Analytica Chimica Acta **3**, 144 (1949).

der Methode beträgt im Bereich von 5,5—0,0055 mg Mangan bei den höheren Konzentrationen 1%. Bei den niedrigsten Konzentrationen ist der relative Fehler größer, der absolute überschreitet aber in keinem Fall 0,00055 mg. R. Lang.

**Zur colorimetrischen Bestimmung von Mangan und Chrom** benutzen S. Lacroix und M. Labalade[1] die Überführung der Metalle in die höchsten Oxydationsstufen mit Perjodat. *Mangan(II)-salze* werden in 0,2—2 n schwefelsaurer Lösung durch Perjodat in der Wärme quantitativ zu Permangat oxydiert. Bei einer Wellenlänge von etwa 500 m$\mu$ gehorchen Permanganatlösungen bis zu einem Gehalt von unter 15 mg Mn/l. dem Lambert-Beerschen Gesetz auf nahezu 0,2%; $Cu^{2+}$ und $Ni^{2+}$-Ionen stören. Ihr Einfluß wird durch Blindversuch mit einer Lösung, in der das Mn nicht oxydiert ist, bestimmt. Die Fe(III)-Ionenfärbung wird durch Zusatz von $H_3PO_4$ ausgeschaltet. Falls die Lösung auch Cr(III)-Ionen enthält, empfiehlt es sich, diese vollständig mit zu Bichromat zu oxydieren, die optische Gesamtdichte zu messen und nach Reduktion des $MnO_4^-$ nochmals die optische Dichte zu messen; die Differenz gibt den Mn-Gehalt.

*Manganbestimmung bei Abwesenheit von Chrom*: 25 ml der schwach sauren Mn-Salzlösung, die weniger als 50 mg Mn/l enthält, werden im 250 ml-Becherglas nach Zusatz von 3 ml 9 n Schwefelsäure, 1 ml konzentrierte Phosphorsäure (45 n) und 200 mg Kaliumperjodat 5 min gelinde gekocht. Die Flüssigkeit wird nach dem Abkühlen im 100 ml-Meßkolben mit Wasser aufgefüllt. Diese Lösung wird in einer 1 cm-Küvette photometriert. Zum Vergleich werden 25 ml der Originallösung gleichartig behandelt, nur unterbleibt der Perjodat-Zusatz. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt 0,3%; die Methode erlaubt 0,1 mg Mn/l zu bestimmen.

Zur Bestimmung von Mangan in Aluminium (mit etwa 2% Mn, 0,01% Fe und 0,01% Si) werden 0,5 g Substanz in 5 ml $H_2O$ + 9 ml 9 n Schwefelsäure durch Erhitzen gelöst. Der Rückstand wird abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat auf 250 ml aufgefüllt. 25 ml der Lösung werden wie beschrieben weiter behandelt.

*Chrom-Bestimmung.* Cr wird bei einem $p_H$-Wert von über 2,1 quantitativ durch Perjodat zu Bichromat oxydiert. Zu der sauren Lösung wird daher, um einen $p_H$-Wert von über 2,1 zu erreichen, Soda zugesetzt, dann mit Perjodat oxydiert und hernach wieder sauer gemacht. Man photometriert bei einer Wellenlänge von etwa 440 m$\mu$. Bichromatlösungen folgen bei einem Cr-Gehalt von unter 45 mg Cr/l dem Beerschen Gesetz auf annähernd 0,5% genau. Da die Selenzelle für violettes Licht wenig empfindlich ist, benutzt man hier die 2 oder 5 cm-Küvette. Farbige Ionen stören. Ihr Einfluß wird durch Blindversuche ausgeschaltet.

Zur Chrombestimmung werden 25 ml einer Lösung, die weniger als 180 mg Cr/l enthält, mit 400 mg Kaliumperjodat versetzt und zum Kochen erhitzt. Dann wird soviel Alkalilauge zugesetzt, daß der $p_H$-Wert zwischen 2 und 3 liegt (Indikatorpapier). Hierbei fällt etwa vorhandenes Eisen als Perjodat aus. Man läßt 5 min schwach sieden, setzt 5 ml 9 n Schwefelsäure und 1 ml konzentrierte Phosphorsäure (45 n) zu, kocht, bis das ausgeschiedene Fe-Perjodat wieder gelöst ist, läßt erkalten und füllt im 100 ml-Meßkolben auf; dann wird mit 2 cm-Küvette photometriert. Als Vergleichslösung dient eine unter sonst gleichen Bedingungen behandelte, nicht oxydierte Cr-Salzlösung. Die Differenz der Messungen ergibt den Cr-Gehalt.

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 262 (1949).

Bei der *Bestimmung von Chrom in Aluminium* wird 1 g Substanz in 5 ml $H_2O$ + 18 ml 9 n Schwefelsäure gelöst; nach Filtration und Auffüllen auf 100 ml werden 25 ml — wie bei der Oxydation von Cr beschrieben — weiter behandelt.

*Bestimmung von Mangan und Chrom nebeneinander.* Das Prinzip ist folgendes: Man bestimmt die optische Dichte „a" der Lösung bei einer Wellenlänge von 520 m$\mu$ nach vollständiger Oxydation von Mn und Cr. Dann wird das Permanganat reduziert und wieder bei 520 m$\mu$ gemessen. „b". Die Differenz von a—b entspricht dem Mangangehalt. Die erhaltene Lösung wird nun bei 440 m$\mu$ gemessen „c"; schließlich wird die nicht oxydierte Ursprungslösung photometriert: Messung d. Die Differenz c—d ergibt die Konzentration an Chrom in der Ursprungslösung.

F. Meyer-Wildhagen

**Zur photocolorimetrischen Nickelbestimmung im Stahl** empfiehlt A. J. Masurova[1] die Entfernung des störenden Eisens durch Fällung als Hydroxyd an Stelle der üblichen Überführung in Komplex. Eine Zugabe von 20%iger Natriumnitratlösung beschleunigt die Koagulation des Hydroxydes.

0,1 g Stahl oder Gußeisen werden in einem 100 ml-Meßkolben in 10 ml Salpetersäure (1 : 3) unter Zugabe von 2 –3 Tropfen Salzsäure durch Erwärmen gelöst. Nach Verdünnen mit Wasser bis zur Marke werden 10 ml Lösung in einen 100 ml-Meßkolben gebracht und 5 ml 20%ige Natriumnitrat-Lösung, 5 ml Bromwasser (1 ml Brom in 1 l Wasser) und 5 ml 1%ige Dimethylglyoxim-Lösung zugegeben. Es wird bis zur Marke verdünnt und geschüttelt. Die Dimethylglyoxim-Lösung wird durch Lösen von 1 g Reagens in 100 ml 2%iger Natronlauge hergestellt. Nickel wird im Filtrat colorimetrisch bestimmt. Die Schichtdicke in der Küvette betrug 25 mm. Die vorgeschlagene Methode gibt gut übereinstimmende Ergebnisse mit der Methode von Tschugaeff.

A. Trofimow.

---

## IV. Spezielle analytische Methoden.

### 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

**Mit der Anwendung der Statistik bei der Berechnung der Bestandteile in gewissen Lebensmitteln mit Hilfe mehrerer analytischer Kennzahlen** befaßt sich E. H. Steiner[2]. Die Genauigkeit der Bestimmung von Bestandteilen zusammengesetzter Lebensmittel an Hand bestimmter Kennzahlen ist nicht nur abhängig von der analytischen Genauigkeit, sondern vielmehr von den Grenzen, innerhalb deren die Kennzahlen eines Bestandteiles schwanken können. Die Genauigkeit läßt sich mitunter steigern durch Verwendung zweier Kennzahlen, was der Verfasser am Beispiel der Fruchtpulpen zeigt, wo er den Fruchtanteil mit Hilfe von löslichen Stoffen und der freien Säure zu erfassen versucht. Die Heranziehung von Durchschnittswerten dieser Kennzahlen bei der Berechnung liefert weit auseinanderliegende Werte für den Anteil an Frucht in einer

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 610 (1949) (Russisch).
[2] Analyst **74**, 429 (1949).

Erdbeerpulpe. Die Möglichkeit, dieses Ergebnis zu verbessern, basiert auf der relativen Schwankungsbreite der Kennzahlen in der Frucht und auf dem Grade der Korrelation zwischen ihnen. Wenn die beiden Kennzahlen eine deutliche Korrelation zeigen, so kann die Kombination „Lösliche Stoffe minus Freie Säure" weniger schwanken als jede der einzelnen Zahlen. Sie kann dann als einzige Rechengröße benutzt werden, wobei zur Berechnung des Prozentgehaltes die Kombination aus dem vorliegenden Einzelfall durch die Kombination aus den Durchschnittswerten zu dividieren ist. Auch diese einfachen linearen Kombinationen führen noch nicht zu den wahrscheinlichsten Werten. Verfasser beschreibt daher ein Rechenverfahren, in das die einzelnen Kennzahlen nach ihren Standardabweichungen und ihrer Korrelation mit einem besonderen Gewicht eingeführt werden, so daß eine „Optimumkombination" mit dem niedrigsten Variationskoeffizienten (der als Maß für die erreichbare Genauigkeit gilt) resultiert. Der Verfasser zeigt am Beispiel einiger Fruchtpulpe, daß durch dieses Verfahren der Variationskoeffizient der einzelnen Kennzahlen erheblich unterschritten werden kann, so daß der aus der Optimumkombination errechnete Fruchtanteil eine größere Wahrscheinlichkeit besitzt, als der aus den einzelnen Kennzahlen bestimmte. In den Fällen, wo nach diesem Verfahren der Variationskoeffizient sich nicht verändert, ist die Bestimmung zweier Kennzahlen überflüssig und der Fruchtgehalt kann aus einer Kennzahl auf einfache Weise errechnet werden. Das im einzelnen recht komplizierte Rechenverfahren ist nur auf solche Fälle übertragbar, wo der zu bestimmende Anteil in seinen Kennzahlen durch die andere Komponente (im vorliegenden Falle: Wasser) nicht beeinflußt wird. Der Verfasser dehnt dies Verfahren noch aus auf drei und mehr Kennzahlen, wobei mathematische Ausdrücke entstehen, deren Bewältigung ohne Rechenmaschine sehr zeitraubend ist. L. Acker.

**Eine schnelle und zuverlässige Carotinbestimmung in Möhrenmehl** beschreiben H. W. Berkhout und G. H. Jongen[1]. Sie halten die Heißextraktion mit Petroläther bei diesem Material für unzureichend und gehen folgendermaßen vor:

Das Möhrenmehl wird über Nacht im Exsiccator bei 100—200 mm Hg über $P_2O_5$ vorgetrocknet, in einer Schlagkreuzmühle gemahlen und in einem Sieb der Maschenweite 0,5 mm abgesiebt. 100—500 mg des Mehles werden mit Benzin-Petroläther (3 : 2) in den Zylinder einer aus Bronze gefertigten Reibvorrichtung (siehe Abb. 1) gespült. Eine Messerspitze Quarzsand (durch 0,2-mm-Sieb gesiebt) wird zugefügt und bei einer Umdrehungszahl von 400

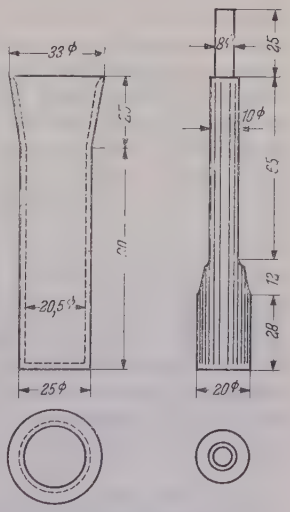



Abb. 1. Zylinder und Reiber zum Extrahieren von Carotin aus getrocknetem Möhrenmehl.

[1] Chem. Weekbl. 45, 333 (1949).

pro Minute 3 min lang verrieben. Der Extrakt wird in einem Meßzylinder gesammelt und nach der Methode von M. van Eekelen, Chr. Engel und A. en Bos[1] oder der von V. H. Booth[2] weiter verarbeitet. L. Acker.

**Ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Vitamin A und von ß-Carotin in der Leber** auf spektrophotometrischem Wege wird von A. Mariani[3] beschrieben:

Zur Bestimmung sind folgende Reagenzien erforderlich. 1. Eine 5% alkoholische Pottaschelösung, wobei der Alkohol durch Destillation über Silberoxyd gereinigt wird. 2. Petroläther Kp = 40—70° mit einer Dichte von 0,650—0,670. 3. Cyclohexan, das durch fraktionierte Destillation gereinigt wird.

Die dem Eisschrank entnommene Leber wird einige Minuten auf ein Blatt aus gehärtetem Filter gelegt und dann in kleine Stücke zerschnitten. 1 g wird in ein Zentrifugenglas mit 5 ml alkoholischer Pottaschelösung gegeben. Das verschlossene Glas kommt zunächst kurze Zeit in eine Kältemischung und dann unmittelbar in ein Wasserbad von 75° C. Nach etwa 30 min hat sich die Leber vollkommen verteilt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit dem gleichen Volumen dest. Wasser und schüttelt die Masse 2 min lang in einem Scheidetrichter mit 10 ml Petroläther; die emulsionsartige Mischung wird erneut in einem Zentrifugenglas, mit Kork verschlossen, bei geringer Geschwindigkeit zentrifugiert, um eine Trennung der Schichten herbeizuführen. Von der ätherischen Schicht werden 5 ml vorsichtig bei 40° (nicht höher) eingedampft, was etwa 10 min dauert. Der verbleibende Rückstand wird in 10 ml Cyclohexan aufgenommen und *unmittelbar* zur spektrophotometrischen Prüfung gebracht. Die Messung wird bei 456 und 325 m$\mu$ vorgenommen.

Bei 456 m$\mu$ liegt das Absorptionsmaximum der $\beta$-Carotinlösung ($E\,{}^{1\,\%}_{1\,cm} = 2400$), bei 325 m$\mu$ liegt das Absorptionsmaximum der Vitamin A-Lösung ($E\,{}^{1\,\%}_{1\,cm} = 1750$). Die Vitamin A-Lösung zeigt bei 456 m$\mu$ keine merkliche Absorption, die Bestimmung des $\beta$-Carotins wird also nicht beeinträchtigt. $\beta$-Carotin absorbiert aber umgekehrt bei 325 m$\mu$ mit einem Betrage $E\,{}^{1\,\%}_{1\,cm} = 73$. Dieser Wert ist also bei der Berechnung des Vitamin A-Gehaltes zu berücksichtigen.

Berechnungsbeispiel: Man habe abgelesen $E_{325\ m\mu} = 0{,}225$; $E_{456\ m\mu} = 0{,}550$. $\beta$-Carotin errechnet sich nach 1 : 2400 = x : 0,550; also ist x = 0,23 mg in 100 ml entsprechend 0,046 mg/1 g Leber $\beta$-Carotin. Von dem bei 325 m$\mu$ abgelesenen Wert ist 73 . 0,00023 = 0,017 zur Berechnung des Vitamins A abzuziehen. 0,225—0,017 = 0,208. Der Vitamin A-Gehalt errechnet sich also nach: 1 : 1750 = y : 0,208, wo y = 0,12 mg in 100 ml, entsprechend 0,24 mg in 1 g Leber beträgt. E. Baertich.

**Zur Bestimmung von Vitamin A in Futtermitteln** wird dieses bzw. seine Ester nach M. L. Cooley, J. B. Christiansen und R. C. Koehn[4] von getrennt, die aus gleichen Teilen Magnesia und Diatomeenerde (Hyflo Carotin und Carotinoiden (Lycopin) durch Adsorption an einer Säule Super Cel) besteht. Die Extraktion erfolgt mit Petroläther (Kp. 60—70°) in der Hitze. Zur Elution dient ein Gemisch aus 90% Petroläther und 10% Aceton. Die Vitamin A-Ester finden sich quantitativ im Eluat, während

[1] Rec. trav. chim. Pays-Bas **62**, 713 (1942).
[2] J. Soc. Chem. Ind. **1945**, 162.
[3] Ann. Chim. applicata **39**, 227 (1949).
[4] Analytic. Chemistry **21**, 593 (1949).

Carotin und Lycopin von der Säule zurückgehalten werden. Bei Anwendung des Verfahrens auf Fischleberöle ergaben sich Schwierigkeiten, da nach der Verseifung die Adsorbierbarkeit von Carotin erniedrigt ist während Vitamin A-Alkohol schlechter eluierbar ist als seine Ester. In Futtermitteln kommt Vitamin A nur in geringer Menge als Alkohol (höchstens 4%) vor, sonst immer nur in Form von Estern. L. Acker

**Die Bestimmung von Ascorbinsäure, Dehydroascorbinsäure und Diketogulonsäure** in frischen und bearbeiteten Lebensmitteln haben M. B. Mills, Ch. M. Damron und J. H. Roe[1] nach einer von den Verfassern zusammen mit M. J. Oesterling[2] entwickelten Methode vorgenommen. Sie behandeln den metaphosphorsauren Auszug mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin vor und nach Reduktion mit $H_2S$. Diketogulonsäure und Dehydroascorbinsäure reagieren mit dieser Verbindung, Ascorbinsäure erst nach Oxydation mit Brom. Die Diketogulonsäure wird durch $H_2S$ nicht reduziert. Die Anwendung dieses Verfahrens auf verschiedene Lebensmittel zeigt, daß Diketogulonsäure in nennenswerter Menge nur in Trockenerzeugnissen vorkommt. L. Acker.

**Die Bestimmung von reduziertem Eisen** in Vitamin-Anreicherungen kann nach J. D. Neuss und H. A. Frediani[3] einfach durch magnetische Trennung und direkte Wägung bewerkstelligt werden.

Man stellt 1 g einer guten Durchschnittsprobe der Vitaminmischung in einem Becherglas über einem breiten, unter Strom stehenden Magnetpol auf. Unter Umrühren mit gummigeschützten Glasstab schlämmt man mit 15—25 ml Methanol auf, dekantiert, wiederholt die Aufschlemmung mit Methanol noch einmal, sodann wäscht man mit dest. Wasser bis zur Farblosigkeit, was nach viermaligem Waschen erreicht ist. Mit zwei Methanol- und zwei Ätherspülungen beendet man die Entfernung der nichtmagnetischen Mischungsanteile. Nach Wegtrocknung des Äthers entfernt man den Becher vom Magneten, wäscht die losen Eisenpartikel, trocknet an der Luft und wägt. Die Resultate sind auf 0,5—1% reproduzierbar. Sie sind in guter Übereinstimmung mit den nach der volumetrischen Cersulfatmethode erhaltenen Werten. H. Zellner.

**Die Bestimmung von Aluminium in Bier** nach J. W. Tullo, W. J. Stringer und G. A. F. Harrison[4] beruht auf der Tatsache, daß die Chloroformlösung von Al-8-oxychinolinat im UV-Licht grünlichgelb fluoresciert.

25 ml Bier werden in einem Kjeldahl-Kolben zur Sirupkonsistenz eingedampft und anschließend mit Salpeter-Schwefelsäure verascht. Der von Salpetersäure sorgfältig befreite (zuletzt durch 5minütiges Abrauchen nach Zugabe von 0,5 g $(NH_4)_2SO_4$), schwefelsaure Rückstand wird mit etwa 40 ml destilliertem Wasser verdünnt und nach Abkühlen in einen Scheidetrichter übergeführt. Nach 2minütigem Schütteln mit 10 ml 0,2%iger Lösung von 8-Oxychinolin in Chloroform wird

[1] Analytic. Chemistry **21**, 707 (1949).

[2] Roe, J. H., M. B. Mills, M. B. Damron und M. J. Oesterling: J. of biol. Chem. **174**, 201 (1948).

[3] Cereal Chem. **26**, 339 (1949).

[4] Analyst **74**, 296 (1949).

solange Ammoniak zugefügt, bis ein $p_H$-Wert zwischen 8 und 11 erreicht ist. Nun wird 30 sec heftig geschüttelt. Die Chloroformschicht läßt man in einen 20-ml-Meßkolben ablaufen, mit 2mal 4 ml Chloroform wird nachgespült und dann aufgefüllt. Die Lösung wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit 1 g wasserfreiem $Na_2SO_4$ geklärt. Zur Messung im Fluorophotometer muß sie noch mindestens auf das 4fache verdünnt werden, da sonst zuviel UV-Licht absorbiert wird. Eisen stört die Bestimmung von Aluminium nicht. Von den vielen untersuchten Metallen gibt lediglich Beryllium eine ähnliche Fluorescenz. Die Cadmiumverbindung fluoresciert gelb. L. Acker.

## 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

**Literatur.** W. Husmann: *Praxis der Abwasserreinigung.* VII und 140 Seiten mit 53 Abbildungen. Springer-Verlag. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950. Preis DM 10,50.

Das Buch beabsichtigt keine ausführliche Darstellung der neuzeitlichen Verfahren zur Reinigung städtischer Abwässer, sondern bespricht nach einleitenden Ausführungen über die Zusammensetzung des Abwassers, über Vorfluter und die Reinigungsverfahren für städtische Abwässer vor allem die Betriebsschwierigkeiten, die in den Kläranlagen der Städte auftreten können, und ihre Beseitigung. Der Verfasser behandelt diese Fragen auf Grund seiner eigenen langjährigen Erfahrungen und unterstützt seine Darstellung durch Beifügung zahlreicher Abbildungen und graphischer Darstellungen. Für den Leser dieser Zeitschrift sind besonders wertvoll Angaben über die richtige Durchführung von Vorflutuntersuchungen, von Messungen von Wassermengen und die Durchführung von Betriebskontrollen. Auch interessiert eine Tabelle über die Wirkung von Giftstoffen im Abwasser auf Salmoniden und Cypriniden. Das Buch schließt mit einem Abschnitt über Betonzerstörungen durch Abwasser und Grundwasser und den dabei zu ergreifenden Schutzmaßnahmen.

Das Buch wird allen, die mit der Planung und der Leitung von Kläranlagen zu tun haben, ein wertvoller Ratgeber sein. A. Gehring.

**Gamma-Hexachlorcyclohexan**[1]. Zur Bestimmung von $\gamma$-Hexachlorcyclohexan neben den anderen Isomeren ist nach M. Willermain[2] das von Thorpe[3] angegebene Verfahren der Löslichkeitsbestimmung geeignet. Willermain gestaltete die Methode weiter aus. Die Grundlage des Verfahrens beruht auf folgender Überlegung: Liegt ein Gemisch mehrerer Stoffe vor, die in dem gleichen Lösungsmittel verschieden große Löslichkeit aufweisen und schüttelt man steigende Einwaagen des Stoffgemisches mit derselben Menge Lösungsmittel bis zur Herstellung des Lösungsgleichgewichtes, so wird, so lange die Sättigung nicht erreicht ist,

[1] Vgl. auch diese Z. **129**, 454 (1949).
[2] Analytica Chimica Acta **3**, 206 (1949).
[3] J. Soc. Chem. Ind. **65**, 414 (1946).

das ganze Gemisch sich lösen. Mit steigender Einwaage wird man den Punkt erreichen, in welchem die Lösung in bezug auf den schwerst löslichen Anteil gesättigt ist. Von da ab bleibt dessen Menge in der Lösung konstant und nur die der anderen Bestandteile nimmt mit steigender Einwaage zu. Dies geht so weiter, bis die Lösung auch in bezug auf die nächst schwer lösliche Komponente gesättigt ist usw. Trägt man die Einwaagen gegen die Menge des Gelösten in ein Koordinatensystem ein, so ergibt sich ein Kurvenzug, der aus geradlinigen oder fast geradlinigen Teilen besteht und der an denjenigen Stellen Knicke aufweist, welche der Sättigung jeder Komponente entsprechen. Theoretische Überlegungen ergeben, daß man aus dem Verlauf der Kurve außer den Löslichkeiten der einzelnen Komponenten auch deren Gehalt in der Lösung ermitteln kann. Die dazu führenden Ableitungen, bei welchen gewisse vereinfachende Annahmen gemacht werden müssen, eignen sich nicht für eine gekürzte Wiedergabe. Ebenso muß in bezug auf die praktische Durchführung auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Das Verfahren wurde vom Verfasser an technischen Produkten mit oder ohne Zusatz der reinen Isomeren überprüft. Die Resultate zeigen für das $\gamma$-Isomere Abweichungen von höchstens $\pm$ 6 g/kg Probe.

L. L. Ramsey und W. J. Patterson[1] benutzten das Verfahren der Verteilungs-Chromatographie (Partition Chromatography) zur Trennung und Identifizierung der Bestandteile des Handels-Hexachlorcyclohexans. Das Verfahren besteht darin, daß man eine Säule von festem Material, z. B. Kieselsäure mit einem Lösungsmittel tränkt, das von dem Material festgehalten wird (nonmobile solvent). Durch die so vorbereitete Säule schickt man ein zweites, mit dem ersten nicht mischbares Lösungsmittel (mobile solvent), in welchem die zu untersuchende Probe gelöst ist. Hierauf drückt man das zweite Lösungsmittel allein durch die Säule. Die Probe verteilt sich dabei zwischen den zwei Lösungsmitteln und in dem Maße als die Probe durch die Säule herunter gewaschen wird, tritt eine zunehmende Trennung der Bestandteile ein, die schließlich in reinem Zustande in aufeinanderfolgenden Fraktionen aufgefangen werden können. Ramsey und Patterson verwendeten Kieselsäure als Trägerstoff und Nitromethan als unbewegliches, n-Hexan als bewegliches Lösungsmittel.

O. T. Aepli, P. A. Munter und J. F. Gall[2] sowie L. Coutier, H. André und J. Prat[3] gestalteten das Verfahren unter Benutzung der gleichen Stoffe zu einer rasch ausführbaren Betriebsmethode für die Bestimmung des $\gamma$-Isomeren und auch der anderen Isomeren in den Handelsprodukten aus. Nach den letzten Autoren ist die Beschaffenheit der Kieselsäure von ausschlaggebender Bedeutung für den Erfolg der Chromatographie. Während Aepli und Mitarbeiter käufliche gefällte Kieselsäure (für analytische Zwecke) benutzen, empfehlen Coutier und

[1] J. Assoc. Official Agr. Chem. **29**, 337 (1946).
[2] Analytic. Chemistry **20**, 610 (1948).
[3] Chim. anal. **32**, 201 (1949).

Mitarbeiter die Kieselsäure nach den Angaben von GORDON[1] wie folgt herzustellen:

Man verdünnt 500 ml käufliches, durch Glaswolle filtriertes Natronwasserglas (D = 1,37) mit 1000 ml Wasser und läßt zu dieser Lösung konzentrierte technische Salzsäure in dünnem Strahl unter kräftigem Rühren zufließen, bis Neutralreaktion beim Tüpfeln auf Thymolphthaleinpapier erreicht ist. Nach 3 Std filtriert man durch einen großen BÜCHNER-Trichter und wäscht mit destilliertem Wasser. Man suspendiert das Gel dann in ungefähr 0,2 n Salzsäure, läßt 2 Tage digerieren, filtriert wieder und wäscht vollständig mit Wasser aus. Hierauf trocknet man in dünner Schicht bei 110°, bis das Gel den Eindruck eines trockenen Pulvers macht. In diesem Stadium sammelt man das Kieselgel aus mehreren Darstellungen, zerkleinert in einer Kugelmühle, siebt durch ein Sieb Nr. 100 und trocknet von neuem 12 Std lang. Der Glühverlust des Pulvers soll noch etwa 6% betragen.

Das bewegliche Lösungsmittel erhält man durch Schütteln von etwa 1000 ml Hexan oder Petroläther (Siedeintervall 30—50°) mit 50 ml Nitromethan und Entfernen des Überschusses an Nitromethan.

Die Adsorptionssäule wird mit 100 g Kieselgel beschickt, das man mit 55 ml Nitromethan getränkt hat. Von der zu analysierenden Probe nimmt man eine 0,200 g des $\gamma$-Isomeren entsprechende Menge. Man löst die Probe in n Hexan oder Petroläther unter Erhitzen im Wasserbad am Rückflußkühler, läßt über Nacht stehen, gießt vom Ungelösten ab, füllt die Lösung in die Adsorptionssäule und sdült mit beweglichem Lösungsmittel nach. Der ungelöste Rückstand enthält das $\beta$-Isomere und den größten Teil des $\alpha$-Isomeren, die man nach dem Trocknen wägen kann. Auf die Säule gibt man das bewegliche Lösungsmittel und befördert es unter Druck durch das Kieselgel. Die durchtretende Flüssigkeit wird in einzelnen kleinen Fraktionen aufgefangen. Die ersten Fraktionen enthalten die höher chlorierten Produkte Hepta- und Octachlorcyclohexan, dann folgen einige Fraktionen mit öligen Produkten, hierauf mehrere Fraktionen mit dem $\alpha$-Isomeren und schließlich Fraktionen mit dem $\gamma$-Isomeren. Aus den einzelnen Fraktionen wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die gleichartigen Rückstände werden unter Nachspülen mit Äther gesammelt, bei 60° getrocknet und gewogen. Die Identifizierung erfolgt durch Bestimmung des Schmelzpunktes (112° beim $\gamma$-Isomeren).

Das $\delta$-Isomere kann nach Entfernung des $\gamma$-Isomeren durch Chloroform aus der Säule herausgelöst werden.

Die Bestimmung des $\gamma$-Isomeren ist in etwa 3 Std durchzuführen. Man erreicht nach den Versuchen von AEPLI und Mitarbeitern eine Genauigkeit von etwa 2% der anwesenden Menge.

In den angeführten Arbeiten sind die verwendeten Apparate abgebildet und weitere Einzelheiten der Durchführung der Bestimmung angegeben.

H. LUTHER, F. LAMPE, J. GOUBEAU und B. W. RODEWALD[2] verwenden die Raman-Spektroskopie zur Analyse eines Gemisches der Hexachlorcyclohexane. Das Verfahren besteht darin, daß aus den Spektren der Reinsubstanzen Schlüsselfrequenzen ausgewählt werden, die sich durch starke Intensität auszeichnen und nicht auch in den Spektren der anderen Teilnehmer des Gemisches auftreten. Die Intensitäten in den Gemischen zweier oder mehrerer Substanzen sind nicht additiv, daher müssen Eichkurven aufgestellt werden.

[1] Biochem. J. **37**, 79 (1943).
[2] Z. Naturforsch. **5a**, 34 (1950).

Zur Entfernung der störenden kernchlorierten Produkte wird die Probe mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Der Rückstand wird von Wasser abfiltriert, auf trockenem Filtrierpapier abgedrückt und über Kieselgel in mäßigem Vakuum getrocknet.

2 g der Substanz werden in 20 ml des gewünschten Lösungsmittels (Benzol oder Tetrahydrofuran) gelöst, nachdem der Gesamtgehalt zu Hexachlorcyclohexan durch Messung des abgespaltenen Chlors bestimmt worden ist. Ein ungelöster Rückstand kann aus der $\beta$-Isomeren bestehen. Ist dies der Fall, so ergibt sich der Gehalt an der $\beta$-Komponente aus den bekannten Löslichkeitswerten dieser Komponente von 1,12 g in 100 g Benzol und 14,8 g in 100 g Tetrahydrofuran.

Die meist gefärbte Lösung wird durch eine trockene Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann filtriert und dabei meist völlig entfärbt. Bei diesem Filtrieren gehen etwa 2,5% der vorhandenen Menge der $\gamma$-Komponente verloren. Der Fehler liegt innerhalb der sonstigen Fehlerquellen der Methode.

Die farblose Lösung wird im Raman-Röhrchen bis zur Marke (17 ml) aufgefüllt. Die Aufnahme des Spektrums erfolgt in bekannter Weise. Aus den Intensitäten der Schlüsselfrequenzen wird mit Hilfe der Eichkurve der Gehalt an den einzelnen Isomeren festgestellt.

Für Tetrahydrofuran liegt das Optimum der Anwendbarkeit zwischen 25 und 90% $\gamma$-Komponente, für Benzol dagegen zwischen 5 und 50%. Die beiden Bestimmungen ergänzen sich also gut.

Die Analysengenauigkeit in technischen Produkten beträgt etwa $\pm$ 3—4% (absolut). Im Tierversuch ist die Wirkung immer größer als der analytisch festgestellte $\gamma$-Gehalt erwarten läßt. Es scheinen also bei der Vorbehandlung gewisse wirksame Stoffe verlorenzugehen. A. Kurtenacker.

Über *physikalische und krystallographische Daten des γ-Hexachlorcyclohexans* wird von einem ungenannten Autor[1] zusammenfassend berichtet. Nach Untersuchungen von W. C. McCrone krystallisiert der Stoff im monoklinen System, $a : b : c = 1{,}51 : 1 : 1{,}35$, $\beta = 1{,}09°$ in Platten und Täfelchen auf dem basischen Pinakoid {001} (andere Formen: Prismen {110}, Ortho-Pinakoid {100} und Klinopinakoid {010}).

*Röntgenstruktur* nach J. Whitney und I. Corvin: Raumgruppe: $P\,2_1/C$. Dimensionen der Elementarzelle: $a = 15{,}43$ Å; $b = 10{,}24$ Å; $c = 13{,}85$ Å. — Zahl der Formelgewichte je Zelle: 8,4. — Formelgewicht: 290,85. — Dichte: 1,87 (Flotation), 1,88 (aus röntgenographischen Daten berechnet).

*Optische Eigenschaften* (bestimmt von W. C. McCrone): Refraktion: (5893 Å; 25° C) $\alpha = 1{,}630 \pm 0{,}002$.; $\beta = 1{,}633 \pm 0{,}004$ (errechnet); $\gamma = 1{,}644 \pm 0{,}002$. Winkel der optischen Achsen: (5893 Å; 25° C) $2\,V = 55°$, $2\,H = 60°$. Doppelbrechung positiv. Extinktion: $\alpha \wedge c = 10°$ im spitzen $\beta$. Molekular-Refraktion (R) (5893 Å; 25° C) $\sqrt[3]{\alpha\beta\gamma} = 1{,}636$. R (berechnet) = 56,9. R (beobachtet) = 55,7.

Schmelzpunkte (bestimmt von W. C. McCrone): Es bestehen 3 polymorphe Formen. Die Übergänge sind im Original beschrieben und in Bildern dargestellt. Form I schmilzt bei 114,2° C und Form III bei 114,3° C.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 882 (1949).

Das Original enthält auch einige Werte von L. W. DAASCH[1] und in Übereinstimmung mit K. B. KAUER[2] die Hauptlinien des Röntgenpulverdiagramms. Eine Zeichnung veranschaulicht die genaueren Winkelbeziehungen an einem typischen Krystall von $\gamma$-Hexachlorcyclohexan. O. SAUTER.

**Chlordan (Octachlor),** eines der neuen, für höhere Lebewesen unschädlichen Insektizide, ist ein halogenierter Kohlenwasserstoff, Octachlor-Endomethylen-Tetrahydrohydrinden ($C_{10}H_6Cl_8$). Es wird wegen seines Molekulargewichtes auch als M 410 bezeichnet. In der ersten Zeit wurde es unter dem Namen „Velsicol 1068" geführt.

Nach J. S. ARD[3] gibt Chlordan mit Cellosolve (Äthylenglykolmonoäthyläther) — Pyridingemisch in alkalischer Lösung eine intensiv rote Farbe, die man zum spezifischen Nachweis und auch zur colorimetrischen Bestimmung verwenden kann. Andere Insekitizde stören wenig.

Zum Nachweis mischt man 1 ml Probe mit 2 ml eines Gemisches von 10 ml Pyridin und 40 ml Cellosolve, fügt 1 ml alkoholische n Kalilauge zu und erhitzt unter gelegentlichem Schütteln 5 min lang im siedenden Wasserbad. 0,2% Chlordan geben noch eine weinrote Färbung von beträchtlicher Farbtiefe. 1% Chlordan färbt intensiv schwarzrot. Sehr schwache Färbungen können durch andere Stoffe verursacht werden und werden daher nicht beachtet.

Das Reagens Cellosolve kann durch Äthylenglykol, Diäthylenglykol oder Äthylenglykolmonomethyläther ersetzt werden; die auftretenden Färbungen sind allerdings etwas weniger intensiv. Glycerin, Dioxan, weitere Glykolderivate geben keine Färbung. Pyridin ist nicht unbedingt notwendig, es vertieft die Farbe aber beträchtlich.

M. E. ALESSANDRINI und V. AMORMINO[4] empfehlen das colorimetrische Verfahren von ARD neben der Bestimmung des mit alkoholischer Kalilauge verseifbaren Chlors sowie des Gesamtchlors zur Prüfung von chlordanhaltigen Handelsprodukten.

Zur Bestimmung wird soviel Substanz eingewogen, daß die Probe etwa 2 g pro 100 ml Chlordan enthält. Als Lösungsmittel wird Benzin benutzt, und aliquote Teile werden für die einzelnen Bestimmungen angewendet.

Zur Bestimmung des labilen Chlors wendet man 5 ml der Lösung (= 0,1 g Chlordan) an. Die Lösung wird in einen Kolben gebracht, der mit einem Rückflußkühler verbunden ist, zusammen mit 50 ml einer etwa n alkoholischen Kalilauge und einigen Siedesteinchen genau ½ Std auf einem Asbestdrahtnetz im Sieden gehalten. Nach Abkühlen werden 50 ml Wasser und 50 ml einer etwa 2 n Salpetersäure zugegeben. Der Kolbeninhalt wird quantitativ in einen Scheidetrichter übergeführt, die wäßrige Schicht abgelassen und filtriert. Die ölige Lösung im Scheidetrichter wird wiederholt mit Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der Chloridreaktion. In den vereinigten wäßrigen Extrakten wird das Chlor mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung nach VOLHARD titriert. Aus dem Verbrauch an $AgNO_3$ kann der Gehalt an ver-

[1] Analytic. Chemistry **19**, 779 (1947); vgl. diese Z. **129**, 454 (1949).
[2] Ind. Eng. Chem. **39**, 1335 (1947).
[3] Analytic Chemistry **20**, 858 (1948).
[4] Ann. chim. applicata **39**, 199 (1949).

seifbarem Chlor bestimmt werden. Da bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge unter den angegebenen Bedingungen aus einem Molekül Octachlor 3 Moleküle HCl in Freiheit gesetzt werden, kann man auch aus dem Verbrauch an Silbernitrat den Gehalt der Handelsprodukte an reinem Octachlor berechnen.

Zur Gesamtchlorbestimmung wendet man 1 ml der obigen Lösung an. Im Kolben mit Rückflußkühler wird diese Lösung mit 25 ml Isopropylalkohol und mit 2,5 g metallischem Natrium versetzt. Nach Umschütteln hält man die Mischung auf einem Asbestdrahtnetz wenigstens 3 Std lang in leichtem Sieden. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Natrium sehr vorsichtig durch tropfenweise Zugabe von Wasser zersetzt, dann werden 60 ml Wasser zugegeben und der Inhalt wird quantitativ in einen Erlenmeyer überführt. Nach Zugabe von 1—2 Tropfen einer alkoholischen Phenolphthalein-Lösung wird mit Salpetersäure (1:1) neutralisiert und darüber hinaus werden noch weitere 10 ml Säure hinzugegeben. Man titriert dann nach Volhard mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung.

Zur colorimetrischen Bestimmung versetzt man 0,1 ml der obigen 2%igen Lösung in einem Reagensglas mit 2 ml Pyridinreagens (10 ml Pyridin + 40 ml Äthylenglykol) und 1 ml einer etwa n alkoholischen Kalilauge. Man taucht das Reagensglas genau 5 min in ein siedendes Wasserbad, schüttelt gut um und beobachtet nach dieser Zeit die entstandene Farbe. Trotz des Ersatzes des Cellosolve durch das leichter zu beschaffende Äthylenglykol ist die Methode noch genügend empfindlich. Noch 0,0003 g sind unter diesen Bedingungen zu erkennen. Erwärmt man im Wasserbad 10 min lang, kann man noch 0,0002 g des raffinierten Handelsproduktes feststellen.

Mit Hilfe dieser Bestimmungen ist man in der Lage, ein Urteil abzugeben über die Qualität der Handelsprodukte und kann vergleichend mit genügender Genauigkeit den Gehalt an aktiver Substanz in den Handelsprodukten angeben. K. Gaede.

**Norm-Prüfungsvorschriften für Pflanzenschutzmittel** veröffentlicht H. Zeumer[1]; nachstehend ein Auszug aus diesen Vorschriften. Wegen näherer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

*A. Flüssiger Kolloidschwefel.* 1. Zur *Schwefelbestimmung* werden 10 ml der 250fach verdünnten Kolloidlösung mit 20 ml 0,1 n Natronlauge auf dem Wasserbad zur Lösung gebracht, mit 1 ml 30%igem Perhydrol bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt, 20 ml 0,1 n Salzsäure zugegeben und mit 0,1 n Natronlauge und Phenolphthalein zurücktitriert; Verbrauch a ml. % Schwefel = a · 4,008.

2. Die *Schwebefähigkeit* wird im 250-ml-Schüttelzylinder ermittelt, in dem 10 ml der 5fachen Ausgangsverdünnung auf 250 ml gebracht und kräftig durchgeschüttelt werden. Nach 30 bzw. 120 min werden die oberen $^9/_{10}$ abgehebert und verworfen. Der Rest wird eingedampft, bei 90° getrocknet und gewogen (Gewicht a Gramm). Wenn dieselben 10 ml der Ausgangsverdünnung unbehandelt nach sofortigem Trocknen wie oben die Menge *b* g ergeben, so ist die Schwebefähigkeit $= 100 \cdot \left(1 - \frac{a}{b}\right)$ %.

*B. Netzschwefel.* 1. 5,0 g werden mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, 10 ml vom Gesamtvolum 250 ml vorsichtig abgedampft, 30 min bei 90° getrocknet, mit 10 ml Alkohol aufgenommen und mit 10 ml 30%iger Natronlauge 1 Std zur Lösung des Schwefels erwärmt, mit 3 ml Perhydrol gekocht und als $BaSO_4$ bestimmt (*a* g $BaSO_4$). Schwefelgehalt daraus = *a* · 68,7%.

[1] Nachr.-Bl. Biolog. Zentralamt Braunschweig **1**, 107 (1949).

2. Für die *Schwebefähigkeit* wird $a$ wie unter $A2$ ermittelt. Sodann werden 50 m der 0,8%igen Brühe zentrifugiert und 25 ml der klaren Flüssigkeit eingedampft, ergibt $b$ g Rückstand. Schwebefähigkeit $= 100 \cdot \left(1 - \frac{a-b}{2-10\,b}\right)$ %.

*C. Normenfestigkeit von Bariumpolysulfid-Spritzmittel.* 3 g werden angeteigt und auf 100 ml aufgefüllt. Von der klaren abgesessenen Lösung werden 10 ml mit 50 ml kaltgesättigter $HgCl_2$-Lösung, sodann mit festem $NH_4Cl$ geschüttelt, bis sich der Niederschlag weiß färbt. Titration mit 0,1 n Natronlauge und Methylorange auf Gelb erfordert $a$ ml. Zu 10 ml klarer Ausgangslösung werden $b = 10$ ml n Natronlauge und 3 ml Perhydrol zugesetzt, erwärmt und auf 100 ml aufgefüllt. Davon werden 20 ml mit $c = 20$ ml 0,1 n Salzsäure erhitzt, dann mit 0,1 n Natronlauge und Methylorange zurücktitriert; ergibt $d$ ml. Gehalt der 3%igen Brühe: $\left(b - \frac{c-d}{2} - \frac{a}{10}\right) \cdot 0{,}16$ Gramm.

*D. Normenfestigkeit von Schwefelkalkbrühe.* 10 ml der Brühe werden mit luftfreiem Wasser auf 200 ml aufgefüllt mit dicht über der Flüssigkeitsoberfläche gehaltener Pipettenspitze. 10 ml der klaren abgesessenen Lösung werden genau wie unter $C$ weiterbehandelt. Gehalt an Polysulfidschwefel in 100 ml Brühe: $\left(b - \frac{c-d}{2} - \frac{a}{10}\right) \cdot 3{,}2$ Gramm.

*E.* 1. *Stäubeschwefel* (*Weinbergschwefel*) wird auf *Schwefelgehalt* geprüft, indem 0,1500 g unter der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff wie unter $B1$ behandelt werden. Schwefelgehalt: $a \cdot 91{,}57$%. Der Veraschungsrückstand $a$ ist zu ermitteln aus $10\text{ g} = a \cdot 10$%.

2. *Feinheitsbestimmung.* Eine gute Durchschnittsprobe von 300 g wird durch ein Sieb von 1 qmm Maschenweite getrieben und davon 5 g in den Sulfurimeter gegeben. Man füllt unter leichtem Klopfen bis 1 cm über dem Teilstrich 100 mit Äther an, schüttelt erst 1 min und dann genau 30 sec in senkrechter Richtung kräftig durch und senkt in ein mit Wasser von 17,5° gefülltes Becherglas, ohne zu berühren, ein. Wenn der Äther klar erscheint, liest man die Schwefelhöhe ab. Die Ablesungen in Graden Chancel $\pm$ 5° sind mehrmals zu wiederholen.

*F. Kupferoxychlorid-Spritzmittel und -Stäubemittel.* 1. Ihr *Kupfergehalt* wird nach Haen-Low, Förster oder Ephraim bestimmt.

2. *Schwebefähigkeit.* $b = 2{,}50$ g von 15—18%igen bzw. 1,25 g von 45%igen Präparaten werden dreifach abgewogen, im Schüttelzylinder auf 250 ml aufgefüllt und kräftig geschüttelt. Genau 5, 15, 30 min nach dem letzten Schütteln hebert man die oberen zu verwerfenden $^9/_{10}$ ab. Der 1 Std bei 105° getrocknete Rest von $a$ Gramm ergibt die Schwebefähigkeit: $100 \cdot \left(1 - \frac{a}{b}\right)$ %.

*G. Bestimmung des Nicotingehalts in Tabakextrakten.* $a = 0{,}4$ g Einwaage werden mit 150 ml Wasser und 50 g NaCl geschüttelt. Nach $^1/_2$ Std spült man mit Wasser angeriebenes carbonatfreies MgO hinzu und füllt auf 200 ml im Rundkolben auf. Mit Wasserdampf werden daraus 230 ml übergetrieben und mit eintauchendem Vorstoß in 15 ml 0,1 n Salzsäure aufgefangen. Man füllt auf 250 ml auf, nimmt 100 ml ab, neutralisiert gegen Methylorange mit NaOH und läßt mit 50 ml 0,05 molarer Pikrinsäurelösung über Nacht stehen. Der kalte Niederschlag wird auf ein Filter im Glasfiltertiegel gebracht, anhaftende Reste mit 0,005 molarer Pikrinsäure zugefügt, sodann mit 2mal 5 ml Wasser versetzt und zu Ende gesaugt. Der Niederschlag mit Filter wird quantitativ in einen Erlenmeyer übertragen, mit

10 ml Wasser versetzt und mit $b$ ml 0,1 n Natronlauge bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein und nach Zusatz von 25 ml Toluol zu Ende auf Rotfärbung der unteren Schicht titriert. Nicotingehalt ergibt sich daraus zu $\frac{b \cdot 2{,}028}{a}$ %.

H. Zellner.

## 3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

**Penicillin.** Dorothy J. Hiscox[1] beschreibt eine Methode zur chemischen Bestimmung von *krystallisiertem Penicillin*. Die Methode ist nur für reine Präparate anwendbar und beruht auf der Oxydation des Penicillins durch Kaliumeisen(III)-cyanid in alkalischer Lösung. Das durch Reduktion entstandene Eisen(II)-cyanid wird durch Cer(IV)-sulfat titrimetrisch bestimmt. Die Cer(IV)-sulfatlösung wird gegen eine standardisierte Eisen(II)-sulfatlösung eingestellt.

Man nimmt eine 1—5 ml messende Probe mit 0,75—1,25 mg Penicillin und gibt dazu 5 ml 1,5%iger Kaliumeisen(III)-cyanidlösung. Zu einer zweiten Probe gibt man 5 ml 1,5%iger Eisen(II)-cyanidlösung, die 4% NaOH enthält. Beide Proben werden 15 min im Wasserbad gekocht, abgekühlt, mit 5 ml 10 n Schwefelsäure angesäuert und unter Verwendung von Setopalin als Indicator mit 0,1 n Ceri(IV)-sulfatlösung zurücktitriert. Ein Leerwert muß in beiden Fällen abgezogen werden. Das Titrationsergebnis der Eisen(II)-cyanidprobe vermindert um das Titrationsergebnis der Eisen(III)-cyanidprobe ist ein Maß für den Penicillingehalt in der Probe. Die Menge in Penicillin mg errechnet sich nach der Gleichung: mg P. = 0,0489 + 0,1809996 X, X = ml verbrauchter Cer(IV)-sulfat-Lösung. Der Fehler beträgt ± 0,04 mg. Bei Verwendung von Procain-Penicillin lautet die Gleichung: mg P. = 0,0054 + 0,145615 X. Da das Molekulargewicht von Penicillin G 334 und von Procain 236 ist, lassen sich die Ergebnisse ineinander umrechnen. Für Penicillin G stimmen die biologische, jodometrische und Eisen(III)-cyanidmethode miteinander überein. Für das Procain-Penicillin werden nach der biologischen Methode z. B. 1003 Einheiten pro mg gefunden, jodometrisch 764 und mit Eisen(III)-cyanid 966. Die jodometrische Methode liegt also viel zu tief. Die Eisen(III)-cyanidmethode hat den Vorteil, daß sie innerhalb 30 min ausgeführt werden kann.

K. Higuchi und W. H. Peterson[2] bestimmen *Penicillin in Fleischbrühen und Endprodukten* auf Grund der Abtrennung und Bestimmung der sogenannten R-Säuregruppe, durch welche die verschiedenen Penicillintypen charakterisiert werden.

Das Penicillin wird durch 3stündiges Kochen mit 5 n Natronlauge hydrolysiert und die in Freiheit gesetzten Säuren werden mit 3 ml Benzol aufgenommen. Diese Säuren werden durch Verteilungschromatographie getrennt. Als stationäre Phase dient 30 n Schwefelsäure oder ein Gemisch von konz. Schwefelsäure und 85%iger Phosphorsäure, an Celite 545 (einer Infusorienerde) adsorbiert. Die bewegliche Phase ist Benzol. Die mit Benzol eluierten Fraktionen werden in Mengen von je 1 ml aufgefangen und titriert. Es erscheint zuerst die Caprilsäure, dann die Phenylessigsäure und schließlich die Capronsäure, wie in Vorversuchen festgestellt werden konnte. Das Penicillin F konnte nicht bestimmt werden, weil sich die dabei abgespaltene $\Delta$-3-Hexansäure nicht chromatographieren

[1] Analytic. Chemistry **21**, 658 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 659 (1949).

läßt. Fermentansätze werden analysiert, indem das Penicillin in Äther und dann in wäßriges Alkali aufgenommen wird, mit nachheriger Benzolextraktion, um störende Substanzen zu entfernen. Ein Fermentansatz mit Penicillium chrysogenum Q 176 zeigte folgende Zusammensetzungen: kein G, 30% K, 40% F und 20% Dihydro-F-Penicillin. In einem „Corn Steep medium" fand sich 18% G, 20% K, 32% F und 16% Dihydro-F, wurde dem Ansatz 0,1% Phenylessigsäure zugesetzt, so stieg der Gehalt auf 80% G. Handelspräparate verschiedenen Ursprungs enthielten 90% und mehr G, alte amorphe Produkte etwa 70% G und noch ältere Materialien nur 18% G. Die analytischen Daten auch über die Ausbeuten an zugesetzten Säuren müssen im Original nachgelesen werden.

K. Hinsberg.

Die Bestimmung von *Benzylpenicillin (Penicillin G) durch Fällung mit N-Äthylpiperidin* wird im I. Teil des Berichts des „*Analysts Sub-Committee of the Ministry of Health Conference on the Differential Assay of Penicillin*[1]" eingehend beschrieben. Voraussetzung für richtige Ergebnisse ist hohe Reinheit der zu benutzenden Reagenzien, die nur gekühlt verwendet werden dürfen.

*Reagenzien: I.* Acetonlösung mit nicht mehr als 0,3% Wasser, mit dem N-Äthylpiperidiniumsalz des Benzylpenicillins bei Raumtemperatur gesättigt, in Eiswasser gekühlt und dekantiert. Der Wassergehalt wird nach modifizierter Methode nach D. M. Smith und W. M. D. Bryant[2] bestimmt, indem nach der ersten Zugabe absoluten Alkohols die Lösung wenigstens während 10 min gelegentlich umgeschüttelt und α-Naphtholphthalein als Indicator verwandt wird. Man fügt einen geringen Alkali-Überschuß zu und titriert mit 0,2 n Säure nach Zusatz frisch bereiteten Indicators zurück. *II.* Amylacetatlösung, gesättigt mit dem N-Äthylpiperidiniumsalz des Benzylpenicillins und wie I behandelt. *III.* Aceton-Amylacetatlösung, ein Gemisch gleicher Volumina I und II. *IV.* Phosphorsäurelösung, erhalten durch Verdünnen von 2 ml mit 10 ml destilliertem Wasser. *V.* N-Äthylpiperidinlösung, gewonnen durch Verdünnung von 2 ml der Base mit 8 ml II, mit dem N-Äthylpiperidiniumsalz des Benzylpenicillins bei Raumtemperatur gesättigt, behandelt sonst wie I, II usw. An die Base werden folgende Anforderungen gestellt: Die Reinheit, acidimetrisch gegen Bromphenolblau bestimmt, muß 99,5—100,5% betragen. Zwischen 129,5 und 131,5° C müssen 95% der Base überdestillieren und die Destillation muß bei dieser Temperatur beendet sein. Der Brechungsindex bei 20° C soll 1,4438—1,4440 betragen. Das spezifische Gewicht (15,5/15,5° C): 0,827—0,829 bzw. (20/20° C): 0,825—0,827. Beim Lagern unter Luftzutritt im diffusen Tageslicht bei 20° C während 3 Tagen darf weder Farbänderung, noch ein Niederschlag auftreten. Beim Schwefelkohlenstofftest werden 0,5 ml mit 5 ml Leichtpetroleum versetzt. Die Lösung muß klar und farblos bleiben. Bei Zugabe von 1 ml Schwefelkohlenstoff dürfen ebenfalls keine Veränderungen sich zeigen. Der Piperidingehalt darf nicht mehr als 0,4% betragen. Zur Prüfung wird 1 ml N-Äthylpiperidin im Reagensglas unter kräftigem Schütteln mit 1 ml frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff, mit 5 ml 20%iger Kupfersulfatlösung (g/100 ml), 10 ml Chloroform und aus einer Bürette mit 25 Vol.%iger Schwefelsäure tropfenweise solange versetzt, bis der blaugrüne gelatinöse Niederschlag sich wieder auflöst und beide Schichten klar geworden sind. Man vergleicht die Farbe der unteren Schicht im durchfallenden Licht mit der der Blindproben, die 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 und 1,0 ml einer 0,5%igen (g/100 ml) wäßrigen Piperidinlösung anstatt N-Äthylpiperidin enthalten. Schließ-

[1] Analyst (Lond.) **74**, 79 (1949).

[2] J. Amer. Chem. Soc. **57**, 841 (1935).

lich muß die Base frei von Trübungen und farblos sein. Nicht entsprechende Base muß nochmals destilliert werden. *VI.* Natriumsulfat, frisch entwässert und gepulvert.

*Ausführung der Bestimmung:* Aus einem kleinen, nicht mehr als 15 g schweren Wägegläschen werden etwa 120 mg der Probe in ein 15 ml-Zentrifugierröhrchen eingewogen. Man löst in 5 ml Wasser und stellt das Röhrchen in Eiswasser, fügt genau 5 ml *II* und 0,5 ml *IV* zu, verschließt mit einem angefeuchteten Korken und schüttelt 15 sec lang. Dann zentrifugiert man 30 sec lang. Die wäßrige Schicht pipettiert man vollkommen ab, setzt 0,5 g *VI* dem Zentrifugierröhrchen zu, rührt um, beläßt 5 min im Eiswasser und zentrifugiert anschließend 30 sec. Man gibt in das Eiswasserbad auf 5 min zurück, pipettiert 3 ml in ein gewogenes Zentrifugierröhrchen, das mit einem kleinen, unten leicht gebogenem Glasstab versehen ist, setzt 3 ml *I* und 1,5 ml *V* zu, rührt um, verschließt mit einer Gummikappe, gibt das Röhrchen in ein Reagensglas, das mit einem Korken verschlossen wird und kühlt 2 Std in Eiswasser. Dann zentrifugiert man den Röhrcheninhalt 1 min. Die überstehende Flüssigkeit dekantiert man ab und wäscht den Rückstand durch Aufrühren mit 2 ml *III* mit nachfolgendem Zentrifugieren und Dekantieren. Ferner wäscht man 2mal mit 2 ml Äther durch Rühren, Zentrifugieren und Dekantieren. Den Rückstand verschmiert man mit dem gebogenen Glasstäbchen auf der Innenwandung des Zentrifugierröhrchens und trocknet bei Raumtemperatur im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz:

Gew.-% Na-Salz des Benzylpenicillins = 132,8 (Niederschlagsgewicht-Einwaage).

Ausführliche Vergleiche des M.U.- und A.S.C.-Standards werden wiedergegeben in Verbindung mit Mikrochromatogramm- und Infrarotspektralprüfungen sowie der mikrobiologischen Bestimmung der Präparatenstärke.

H. Freytag.

G. B. Levy, D. Fergus und J. M. Caldas[1] geben auf Grund eingehender Untersuchungen folgende Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von *Benzylpenicillin* in *Fleischbrühen* durch Fällung mit N-Äthylpiperidin:

Man nimmt genau 1 l Nährbrühe in ein 2 l-Becherglas, kühlt auf 4° ab und gibt ungefähr 100 ml analytisch reines Amylacetat zu. Unter elektrometrischer Kontrolle wird die Lösung auf $p_H$ 2,3 $\pm$ 0,05 mit 42,5%iger Phosphorsäure eingestellt. Dann wird in den Extraktionskolben übergeführt, welcher aus einem 1000 ml-Erlenmeyer-Kolben besteht, der mit einem kugelförmigen Ansatz von etwa 300 ml versehen ist; er kann durch einen Normalschliffstopfen verschlossen werden. Den 2 l-Becher spült man mit etwa 50 ml Amylacetat aus, so daß nun insgesamt genau 150 ml Amylacetat gebraucht werden. Man mischt den Inhalt der Flasche gut durch, setzt die Flasche in ein Eisbad und läßt die beiden Phasen sich trennen. Man sammelt die Amylacetatphase in einen 1000 ml-Erlenmeyer-Kolben, wiederholt die Extraktion noch einmal mit genau 150, dann ein drittes Mal mit 210 ml Amylacetat, indem man durch Zusatz von Wasser jeweils dafür sorgt, daß zwischen den beiden Phasen eine möglichst kleine Trennungsfläche besteht. Die Amylacetatphase wird durch wasserfreies Natriumsulfat getrocknet, durch Zentrifugieren geklärt und eine abgemessene Menge von etwa 450 ml im Vakuum bei 25° und 5 mm Druck auf 3—5 ml eingeengt. Dieses Konzentrat wird über 1 g Natriumsulfat filtriert, dann mit 2 ml wasserfreiem Aceton und mit 3 ml Äthylpiperidin in einem vorgewogenen Glas gefällt. Nach 15—30 min wird mit einem Mikrokrystall des N-Äthylpiperidinsalzes von Penicillin G geimpft, die Fällung ist nach 18—24 Std beendet. Nach dieser Zeit

[1] Analytic. Chemistry **21**, 664 (1949).

wird die Flüssigkeit durch ein vorgewogenes Filter abgesaugt, das Filtrat gesammelt, das Filter mit Aceton gewaschen, die gesammelten Filtrate werden auf 25 ml aufgefüllt. Hiervon nimmt man 2 ml, gibt 20 ml 50%igen Äthylalkohol zu und bestimmt den $p_H$-Wert mit der Glaselektrode. Der Niederschlag wird mit 2 ml einer Mischung aus Amylacetat, Aceton und Äthylpiperidin gewaschen, 1 Std im Vakuum getrocknet und gewogen. Wurden z. B. 35 mg ausgewogen und betrug der $p_H$-Wert 10,8, so ist die Korrektur + 0,6 mg für den Verlust beim Waschen und + 3,3 mg für Verlust in der Mutterlauge. Das wirkliche Gewicht betrug also 38,9 mg, welches entsprechend auf den Gesamtextrakt umgerechnet wird. Die geringste Löslichkeit des Niederschlages ergibt sich bei einer Mischung von Aceton zu Amylacetat zu Äthylpiperidin wie 2:2:3. Bei $p_H$ 11,7 sind 0,11 mg im Liter gelöst, bei $p_H$ 10,8 0,3 mg, bei $p_H$ 10,2 0,6 mg. Der mittlere Fehler wird auf ± 5% angegeben, gelegentlich kommen Schwankungen bis 10% vor. Ein synthetisches Konzentrat welches auf die vorgeschriebene Weise analysiert wurde, enthielt rund 89,0% Penicillin G, 6,5% F, und 4% Dihydro-F.

R. B. Barnes, R. C. Gore, E. F. Williams, S. G. Linsley und E. M. Petersen[1] bestimmten das krystallisierte *Natriumsalz des Benzylpenicillins* auf Grund seiner charakteristischen ultraroten Absorptionsbande von 14,2 $\mu$. Die Autoren fanden außerdem, daß alle Typen des Penicillins ein charakteristische Bande bei 5,6 $\mu$ besitzen, die kein Abbauprodukt des Penicillins besitzt.

N. H. Coy, C. W. Sabo und B. T. Keeler[2] verwenden die Bande bei 5,6 $\mu$ zur Bestimmung des Procainsalzes des Benzylpenicillins in seiner Lösung in Chloroform. Das Lösungsmittel selbst ist in dem Gebiet von 5,0—5,2 $\mu$ für infrarote Strahlen durchsichtig.

Die Bestimmung erfolgt in einer Absorptionszelle von 0,5 mm Schichtdicke mit Natriumchloridplatten.

Es besteht lineare Abhängigkeit zwischen der optischen Dichte und der Konzentration über ein Konzentrationsgebiet von 0,2—0,8%. Das Verhältnis der optischen Dichte zu dem Gehalt in % ist k=0,77. Um aus k den Gehalt zu bestimmen, muß mit einem Faktor 1290 multipliziert werden. Der Fehler beträgt ± 2% für reine Lösungen. Es werden auch einige Versuche über die Veränderungen beim Altern von Lösungen mitgeteilt.

G. E. Boxer und Patricia M. Everett[3] beschreiben eine colorimetrische Methode für die *Bestimmung von Benzylpenicillin* (Penicillin G) in vorgereinigten Proben und in Nähransätzen, die darauf beruht, daß die Phenylessigsäure-Seitenkette nach der Methode von R. Kapeller-Adler[4] durch Nitrierung und darauf folgende vorsichtige Reduktion in ammoniakalischer Lösung bestimmt wird. Es tritt eine intensive Blauviolettfärbung auf. Störende Nebensubstanzen können durch Extraktion entfernt werden und Leerwerte werden nach Inaktivierung durch Alkalibehandlung erhalten. Die Ergebnisse stimmen bis

[1] Analytic. Chemistry **19**, 620 (1947).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 669 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 670 (1949).
[4] Biochem. Z. **252**, 185 (1932); vgl. diese Z. **100**, 56 (1935).

auf $\pm$ 3% miteinander überein und von zugesetztem Penicillin G werden 97 $\pm$ 5% wiedergefunden. Es wird auch eine vereinfachte Hydroxylaminmethode beschrieben, die mit der gleichen Genauigkeit arbeitet, doch ist die Farbe nicht sehr stabil.

Bei der Untersuchung können nur Ganzglasapparaturen verwendet werden. Zur Eichung verwendet man Mengen von 100—500 $\gamma$ rekrystallisiertes Benzylpenicillin-Natrium. Zu jeder Probe setzt man 5 ml eines Puffers von $p_H$ 2,0, der aus 9 g Glycin, 7 g NaCl und 9 ml konz. Salzsäure in 1000 ml besteht. Diese Mischung wird mit 25 ml Chloroform in einem Scheidetrichter 2 min geschüttelt, 2 min absitzen lassen, dann das Chloroform mit 0,5 g wasserfreiem Natrium getrocknet. Man bringt 20 ml des Extraktes zur Trockne, setzt 1 ml 10%ige Natriumnitratlösung in konz. Schwefelsäure zu und erhitzt 30 min im Dampfbad. Unter Kühlung mit Eis gibt man 2 ml Wasser, dann 2 ml Ammoniak (0,900) zu, läßt auf Zimmertemperatur kommen und setzt 2 ml einer 15%igen wäßrigen Hydroxylaminlösung zu. Nach weiterem Zusatz von 5 ml Ammoniak läßt man 45 min stehen und mißt die Farbe bei 580 m$\mu$ mit einer Küvette von 13 mm Schichtdicke. *Nähransätze* werden soweit verdünnt, daß sie 25—150 $\gamma$ Penicillin G pro ml enthalten. 60 ml dieser Proben werden in 120 ml Amylacetat und 60 ml Glycinpuffer 2 min geschüttelt und wie oben extrahiert. Der trockene Amylacetatextrakt wird in einem Scheidetrichter mit 15 ml 0,15 molarer $Na_2HPO_4$-Lösung 1 min geschüttelt, der wäßrige Extrakt gesammelt und in der Kälte aufgehoben. Zu 6 ml dieses wäßrigen Extraktes gibt man 3 ml 1,3 n Natriumhydroxyd-Lösung und erwärmt 1 min im kochenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen werden 3 ml 2 n Salzsäure zugesetzt und ein 10 ml betragender Anteil wird mit 25 ml Chloroform extrahiert. Dieser Chloroformextrakt wird wie oben beschrieben verarbeitet und stellt den Leerwert dar. Zur Bestimmung der eigentlichen Probe werden 5 ml des wäßrigen Phosphatextraktes mit 5 ml 0,35 n Salzsäure angesäuert und mit 25 ml eiskaltem Chloroform extrahiert. Dieser Chloroformextrakt wird wie oben beschrieben behandelt. Die Absorptionskurve zeigt ein flaches Maximum bei 580 m$\mu$, ein flaches Minimum bei 530 m$\mu$ und ein sehr starkes Maximum unterhalb 400 m$\mu$, welches aber wegen störender Substanzen nicht zu benutzen ist. Nach den Angaben der Autoren beträgt die Ausbeute 97 $\pm$ 5% mit gelegentlichen Abweichungen bis $\pm$ 12%. Die Bestimmung des Gesamtpenicillins erfolgt nach der Hydroxylaminmethode unter Bildung der entsprechenden Hydroxamsäure: Man nimmt 2 Proben zu je 1 ml. Zu der ersten setzt man 0,05 ml einer Penicillaselösung, welche in 10 min das ganze Penicillin zerstört. In beide Gläser gibt man alsdann 3 ml einer neutralisierten 5 molaren Hydroxylaminlösung in Äthylalkohol und nach 3 min 1 ml Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung. Man mißt in einem Colorimeter bei 515 m$\mu$ gegen den Leerwert. Die Farbe ist innerhalb 2—5 min konstant, danach nimmt sie für je 10 min um rund 8% ab. Auch hier soll die Genauigkeit 97 $\pm$ 5% betragen, mit gelegentlichen Abweichungen bis zu 13%. Bei der gleichzeitigen Analyse von Zwischenprodukten ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der jodometrischen Methode.

K. Hinsberg.

**Streptomycin.** *Einige Farbreaktionen des Streptomycins* werden von A. Roux[1] beschrieben, der auch die Konstitution des Streptomycin-Moleküls angibt. Mit Alkalilauge entsteht ein weißer Niederschlag, die überstehende Flüssigkeit wird in der Hitze gelb, auf Zusatz von Molybdänsäure ist die Farbe in der Hitze gelb, nach Ansäuern mit über-

[1] Ann. Pharmac. Franç. **7**, 477 (1949).

schüssiger Essigsäure entsteht ein gelber bis grüner Niederschlag. Mit konz. Schwefelsäure tritt in der Hitze braunschwarze Färbung auf. Mit starker Phosphorsäure entsteht ein rosa Farbton, mit Phosphorsäure und Molybdänsäure eine rosa-braune Farbe. Mit Schwefelsäure und nachherigem Zusatz von Ammoniak gelbrot, mit Natriumwolframat kalt farbloser, heiß gelber Niederschlag, der mit Ammoniak violett wird. Mit Vanadat entsteht ein oranger Niederschlag, der in der Hitze grün wird und sich mit Ammoniak mehr oder weniger dunkel färbt. Mit Phosphorsäure entsteht in der vanadathaltigen Lösung in der Hitze eine blaue Farbe.

Ein *colorimetrisches Verfahren* zur Bestimmung von *Streptomycin B* (Mannosit-Streptomycin) wird von W. B. Emery und A. D. Walker[1] beschrieben. Bisher war keine Methode bekannt, um zwischen Streptomycin B, welches von E. Titus und J. Fried[2] isoliert wurde, und dem Streptomycin selbst zu unterscheiden. Die Unterscheidung ist wichtig, da zwischen der biologischen und chemischen Auswertung ein Verhältnis von etwa 1 zu 5 besteht. D. L. Morris[3] hat die Verwendung von Anthron zur Bestimmung von Kohlenhydraten vorgeschlagen, und diese Methode wurde erfolgreich auf die Bestimmung von Streptomycin B angewendet.

Das Reagens wird hergestellt, indem man 950 ml analytisch reine konz. $H_2SO_4$ mit 50 ml dest. Wasser mischt und in dieser 95%igen Schwefelsäure bei Raumtemperatur 2 g rekrystallisiertes Anthron vom Schmelzpunkt 153—154° auflöst. Das Reagens wird bei 0° aufbewahrt und ist 14 Tage haltbar. Indem man je 5 ml Mannoselösung, die insgesamt 50—250 $\gamma$ enthält, mit 10 ml Reagens mischt, entsteht eine grüne Lösung, deren Extinktion mit einem roten Filter bei 640 m$\mu$ mit 2 cm Schichtdicke gemessen wird. Die Ablesung erfolgt gegen einen Leerwert. Da gelegentlich Schwankungen in der Absorption vorkommen, empfiehlt es sich, einen Standardwert mit zu machen. Die zu prüfende Streptomycinlösung wird soweit verdünnt, daß sie 60—200 Einheiten pro ml enthält, was 20—60 $\gamma$ Mannose entspricht. Man mischt wieder 5 ml Lösung und 10 ml Reagens und liest den Mannosegehalt auf der Eichkurve ab. Da das Molekulargewicht der Mannose = 180 ist und das der Streptomycin B-Base = 743, läßt sich aus dem Mannosegehalt letzterer berechnen. Das freie Streptomycin hat das Molekulargewicht 581. Es wurde eine Reihe von Präparaten untersucht, die 3—95% Streptomycin B enthielten. Die mehr als 50% enthaltenden Präparate waren aus Produktionsrückständen gewonnen worden, die nach Titus und Fried aufgearbeitet wurden. Besonders bei hohem Streptomycin-B-Gehalt stimmt der biologisch und chemisch gefundene Gehalt gut überein. Bei Untersuchung des Calciumchloridkomplexes wird regelmäßig nach der chemischen Methode zu wenig gefunden.

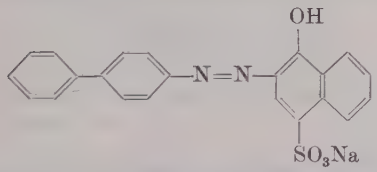
E. A. Garlock und D. C. Grove[4] empfehlen die quantitative Bestimmung von *Dihydrostreptomycin* durch *Oxydation mit Perjodat.* Im Dihydrostreptomycin ist die Aldehydgruppe reduziert. Perjodat oxydiert im

[1] Analyst (Lond.) **74**, 455 (1949).
[2] J. of biol Chem. **168**, 391 (1947).
[3] Scienc **107**, 254 (1948).
[4] J. clin. Invest. **28**, 843 (1949).

allgemeinen die Bindung zwischen 2 OH-tragenden C-Atomen zu Wasser und Formaldehyd. Deshalb gibt Streptomycin bei der Oxydation keinen Formaldehyd, wohl aber Dihydrostreptomycin. Der Formaldehyd wird mit Chromotropsäure bestimmt.

Man verwendet eine Dihydrostreptomycinlösung, ungefähr 20 mg pro Liter, und 10 ml einer wäßrigen 0,05 molaren Natriummetaperjodatlösung und läßt die Oxydation über Nacht bei Raumtemperatur ablaufen. Zur Destillation wird eine Spezialapparatur verwendet, die ohne Umfüllung die Destillation des gebildeten Aldehyds erlaubt. Man füllt 3 ml in diese Apparatur ein und zerstört das Perjodat durch einen Überschuß von Thiosulfat. Der Formaldehyd wird dann durch einen Dampfstrom, dem etwas Luft beigegeben wird, überdestilliert. Man sammelt ungefähr 48 ml Destillat, die auf 50 ml aufgefüllt werden, nimmt davon 1 ml mit 10 ml konz. Schwefelsäure und 1 ml Chromotropsäure (2,5 g Chromotropsäure, 0,5 g Natriumbisulfit mit Wasser ad 100 ml) und erhitzt 15 min im Wasserbad bei 100°. Unter Abkühlen füllt man mit Wasser auf 50 ml auf und colorimetriert gegen einen ebenso behandelten Leerwert (Filter 575 m$\mu$). Die Übereinstimmung mit biologisch getesteten Präparaten ist befriedigend. 2 Handelspräparate enthielten 10 und 13% der Dihydroform, im allgemeinen aber weniger als 6% des Streptomycins.

Über ein Verfahren zur *amperometrischen Mikrotitration* von *Streptomycin* und *Dihydrostreptomycin* berichten J. B. Conn und S. L. Norman[1]. Streptomycin und Dihydrostreptomycin geben mit Farbstoff-Anionen schwer- bis unlösliche Farbsalze, die sich amperometrisch titrieren lassen. Die Zusammensetzung des Niederschlages mit dem Farbstoff I ist inkonstant und der Titrationsendpunkt nicht zu erfassen.

I 


II $HOC\left(C_6H_4N{=}N{-}C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix}\right)_3$

Aber mit dem Farbstoff II entsteht mit 0,1 g Streptomycin in 0,01 m Triaethanolaminnitratpuffer bei $p_H$ 2,8 ein gut titrierbarer Niederschlag (anorganische Puffer wirken lösend). Die Verbindung mit Dihydrostreptomycin ist nicht stöchiometrisch, aber reproduzierbar. Die Darstellung des Farbstoffes aus p-Rosanilin und 1-Naphthol-4-Sulfosäure wird beschrieben. Die Titration beginnt bei — 0,8 Volt und 10 Mikroampere Stromstärke. Etwa vorhandenes Calcium, wie es in Streptomycin-Doppelsalzen vorkommt, wird am besten durch Umsatz mit Silbercarbonat bei $p_H$ 8 entfernt. K. Hinsberg

## 4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

**Eine spektrophotometrische Bestimmung von Blutsauerstoff** empfehlen J. B. Hickam und R. Frayser[2]. Die gasometrischen Methoden sind sehr

[1] J. clin. Invest. **28**, 837 (1949).
[2] J. of biol. Chem. **180**, 457 (1949).

zeitraubend. Bei den bisherigen spektrophotometrischen Methoden war die Verwendung extrem dünner Schichtdicken notwendig. Unter Verwendung eines BECKMANN-Spektrophotometers Modell DU kann man bei einer Wellenlänge von 660 m$\mu$ und einer Spaltbreite von 0,05 mm, welche einer Wellenlängenstreuung von 1,5 m$\mu$ entspricht, die Messung bei 0,5 cm Schichtdicke durchführen. Vollständige Hämolyse wird mit einer 30%igen wäßrigen Saponinlösung erzeugt, das Blut mit Hilfe einer LUER-spritze direkt unter Mineralöl aufgefangen, indem man die Nadel der Spritze durch eine entsprechend geformte Kappe vertauscht. Dem entnommenen Blut setzt man 20% Saponinlösung zu, gibt etwas Hg in die Spritze, damit beim Schütteln vollkommene Mischung erreicht wird. Die Probe gibt man sofort in eine 5 mm Küvette und überschichtet mit Mineralöl. Bei Entnahme von arteriellem und venösem Blut ist die Sauerstoffdifferenz in Vol% = 7,76 mal Differenz der Messungen + 0,36. Der absolute Sauerstoffgehalt kann auf der Grundlage des Gesamthämoglobingehaltes im Vergleich mit einer Probe, die vollständig mit Sauerstoff gesättigt ist, berechnet werden. Der Gesamthämoglobingehalt wird nach D. L. DRABKIN und J. H. AUSTIN[1] nach Zusatz von Kaliumferricyanid und Cyankalium als Cyanmet-Hämoglobin bestimmt. Bei einer Konzentration von 1 mM pro Liter und 1 cm Schichtdicke beträgt die Extinktion für Cyanmet-Hgb bei 540 m$\mu$ 11,75 $\pm$ 0,23. Ein mM Hgb ist äquivalent = 1,67 Gew.-% oder 2,27 Vol-% Sauerstoffkapazität. Mit sehr trüben Blutproben, wie z. B. bei Leukämie oder pathologischen Lipämien liegen noch keine Erfahrungen vor. Sonst wird sowohl bei Polyglobulinämie als auch bei Anämien der Sauerstoffgehalt bis auf 0,23 Vol-% genau bestimmt. Der Vorteil der Methode gegenüber früheren liegt darin, daß viele Proben gleichzeitig in Arbeit genommen werden können; genauere technische Angaben sind aus dem Original zu entnehmen. K. HINSBERG.

**Zur Bestimmung von Alkohol im Blut** verwenden J. C. MELISSINOS und G. G. SKYLAKAKIS[2] das Verfahren von L. THIVOLLE und G. SONNTAG[3], das auf der Oxydation der organischen Substanz mit Bichromat-Salpetersäure beruht. Die Anwendung dieses Oxydationsgemisches (50 g Kaliumbichromat, gelöst in 890 ml $HNO_3$ (D 1,4), mit Wasser auf 1000 ml verdünnt) hat gegenüber der Bichromatschwefelsäure gewisse Vorteile: Es ist länger haltbar, da keine Krystallisation des Bichromats erfolgt, als Zwischenprodukt der Oxydation entsteht kein CO und die Oxydation verläuft schon in der Kälte.

Man versetzt 10 ml Blutprobe mit Natriumphthalat, fügt 100 ml einer konz., durch Kochen von flüchtigen Bestandteilen befreiten Pikrinsäurelösung zu und destilliert im Gerät von SCHLÖSING-AUBIN 20 ml ab. Zu 10 ml Destillat setzt man 10 ml der Bichromat-Salpetersäure und läßt im mit Schliff verschlossenen Kolben 30 min reagieren. Nunmehr werden 100 ml Wasser mit 1 g KJ zugegeben. Nach 2 min titriert man das freigesetzte Jod. Genau so verfährt man mit einer

[1] J. of biol. Chem. **112**, 51 (1935/36).
[2] Ann. Falsificat. et Fraudes **42**, 33 (1949).
[3] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **1939**, 1369.

Blindprobe. Aus der Differenz ergibt sich durch Multiplikation mit 1,15 die Alkoholmenge in mg je 10 ml Blut. Die Genauigkeit beträgt ± 3 bis 4%, bezogen auf den Alkohol in einer Menge von 0,5—1,0%.

Melissinos und Skylakakis untersuchten den Einfluß flüchtiger organischer Stoffe auf dieses Bestimmungsverfahren. Die Versuche erstreckten sich auf Methylalkohol, Ameisensäure, Äther, Aceton und Formaldehyd, die in wäßrigen Lösungen bekannten Gehalts bei 25° C angewendet wurden. Hierbei ergab sich ein erheblicher Einfluß des Methylalkohols, der Ameisensäure und des Formaldehyds. Der Methylalkohol erfährt eine partielle Oxydation, während Ameisensäure und Formaldehyd völlig zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert werden. 1—8 mg Aceton oder 1—7 mg Äther je 10 ml Flüssigkeit sind ohne Einfluß. Temperaturschwankungen zwischen 3 und 35° C beeinflussen den Oxydationsverlauf nicht. H. Freytag.

**Zur Mikrobestimmung von Mannit im Blut und Harn** schlägt N. Argant[1] vor, das Eiweiß mit $Cd(OH)_2$ zu fällen und das Filtrat mit 0,005 n $HJO_4$-Lösung zu oxydieren. Dabei entsteht aus Mannit Formaldehyd, der mit Chromotropsäure colorimetrisch bestimmt wird.

*Reagenzien:* Cadmiumsulfatlösung. 34,7 g $CdSO_4 \cdot 8\,H_2O$, 170 ml n Schwefelsäure, Wasser ad 1000. Perjodsäurelösung. 4 g $KJO_4$ + 1,6 volumprozentige Schwefelsäure ad 1000 (im Dunkeln beständig). Zinn(II)-chloridlösung. 23,5 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$, 50 ml Salzsäure (1,17) Wasser ad 1000. Chromotropsäurelösung. 4 ml 5%ige wäßrige Chromotropsäurelösung werden mit 100 ml 1:1 verdünnter Schwefelsäure unmittelbar vor Gebrauch gemischt. *Ausführung*: Eichkurve. Man nimmt 0,0—1,0 ml 10 mg%iger Mannitlösung, gibt dazu 0,5 ml Perjodsäurelösung und läßt 10 min stehen. Alsdann setzt man 0,5 ml Zinn(II)-chloridlösung zu, schüttelt leicht, wobei sich die Proben entsprechend dem Mannitgehalt infolge des ausgeschiedenen Jods mehr oder weniger gelbbraun färben. Danach gibt man 5 ml Chromotropsäurereagens zu, stellt 30 min in ein Wasserbad, kühlt ab, füllt auf 25 ml auf und liest die Farbe im Colorimeter ab. Zur Bestimmung im Serum verdünnt man dieses mit 10 Teilen destilliertem Wasser, 3 Teilen Cadmiumsulfatlösung und 1 Teil 1,1 n Natronlauge. Man schüttelt, filtriert nach 10 min und entnimmt zur Bestimmung 1 oder 2 ml und verfährt weiter wie oben beschrieben.

Die Oxydation des Mannits durch Perjodsäure ist bei 20° in 10 min vollendet. Die Farbe mit Chromotropsäure erreicht nach 30 min bei 100° ihr Maximum und bleibt bis auf 5—6% im Dunkeln für 24 Std unverändert. Glucose stört nicht wesentlich, wenn sie bis zur 500fachen Menge vorhanden ist. p-Aminohippursäure stört ebenfalls nicht, aber im Trichloressigsäurefiltrat wird zu viel gefunden. Allgemein ist der Fehler ± 5%, und ein Clearence-Test läßt sich mit 1 ml Plasma ausführen. K. Hinsberg.

**Für die Bestimmung von p-Aminosalicylsäure im Blut** arbeitete H. V Street[2] ein Schnellverfahren aus. Es ist eine Modifikation der Methode von D. M. Tennent und M. L. Leland[3], die auf der Kupplung

[1] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 485 (1949).
[2] J. clin. Path. **2**, 230 (1949).
[3] Fed. Proc. **7**, 195 (1948).

von p-Aminosalicylsäure mit diazotiertem p-Nitroanilin oder auf der gemeinsamen Diazotierung von p-Aminosalicylsäure und p-Nitroanilin und darauf folgender Zugabe von Alkali beruht. STREET verwendet die letzte Arbeitsweise. Auf Zugabe des Alkalis (NaOH) entsteht eine Purpurfarbe. Die Eiweiße des Blutes werden durch Trichloressigsäure niedergeschlagen.

Man nimmt z. B. 0,2 ml Blut + 3,2 ml dest. Wasser, läßt hämolysieren, enteiweißt mit 0,6 ml Trichloressigsäure und nimmt 3 ml Filtrat mit 0,3 ml 0,5%iger Natriumnitritlösung und dann 2 ml 0,1%iger p-Nitroanilinlösung in 0,25 n Salzsäure. Man läßt gut gemischt 3 min stehen, setzt dann 2 ml 2 n NaOH-Lösung zu und liest die Farbe mit einem Grünfilter ab. Ein Leerwert wird gleichzeitig bestimmt. Die Farbtiefe nimmt innerhalb von 30 min langsam kontinuierlich ab. Bis zu 20 mg% ist das BEERsche Gesetz erfüllt, bei Zusatzversuchen zwischen 5 und 40 $\gamma$ werden im Mittel 92% wiedergefunden. K. HINSBERG

**Die quantitative Bestimmung von Barbitursäurederivaten in Geweben und im Blut** durch spektrophotometrische Messungen der Ultraviolettabsorption beschreibt G. V. R. BORN[1]. Untersucht werden 2 Derivate, die 5,5-Diäthylbarbitursäure und die 5-Äthyl- 5,2′-Penthylbarbitursäure, die zwischen $p_H$ 6,5 und $p_H$ 10 eine typische Absorptionsbande bei 239 m$\mu$ zeigen. Die Extinktion ist abhängig vom $p_H$-Wert, sie ist in alkalischer Lösung der Konzentration des Barbiturats direkt proportional.

Man braucht 300—500 mg Gewebe, die fein zerrieben mit dem doppelten Volumen Äthanol extrahiert werden. Dem Brei wird noch ein Drittel Volumen Wasser zugesetzt, dann wird filtriert, das klare Filtrat wird mit NaCl gesättigt. Die Hälfte des Filtrates wird mit 1 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und einmal mit einem Volumen Äther extrahiert. Die ätherische Schicht wird einmal mit 5 ml 0,2 molarer NaOH-Lösung extrahiert, wobei die Barbiturate im Äther bleiben, darauf wird der Äther unter Stickstoff verdampft und der Rückstand in 10 ml Borat- oder Phosphatpuffer gelöst und die Extinktion in einem BECKMANschen Photometer gemessen. Bei der Untersuchung von Blut versetzt man 1 Volumen Blut mit $^1/_5$ Volumen m$KH_2PO_4$-Lösung, bringt dadurch auf $p_H$ 4,5—5,0, erhitzt im Wasserbad, fügt nach dem Abkühlen 2 Volumen Äthanol und 1 Volumen Wasser zu, filtriert und verfährt weiter wie angegeben. Zur Identifizierung der Extrakte und zur Anlegung der Eichkurve verwendet man einmal die oben beschriebenen Extrakte bei verschiedenem $p_H$, zweitens reine Barbitursäurelösungen, die ebenso behandelt wurden und drittens reine 0,2 molare Natronlauge, die als Leerwert verwendet wird. Man macht 2 Messungen, eine bei $p_H$ 10, und die andere bei $p_H$ 6,5—8 und erhält bei Abwesenheit von Barbitursäure 2 gleiche Extinktionen. Ist Barbitursäure vorhanden, so ist die Messung bei $p_H$ 10, höher und aus dem Quotienten läßt sich die Barbitursäurekonzentration berechnen. Zusatzversuche ergeben 84—95% Ausbeute. Die Grenzkonzentration liegt bei 1—2 $\gamma$ pro ml, was den Vorteil der Methode ausmacht. Das Prinzip wurde schon früher beschrieben. Neu ist die Anwendung auf biologische Zwecke. Die ältere Literatur wird angegeben. K. HINSBERG.

**Zur Mikrobestimmung von Nichteiweiß-Stickstoff** (Reststickstoff) in Blut, Serum oder Plasma schlugen F. RAPPAPORT und F. EICHHORN[2]

[1] Biochemic. J. **44**, 501 (1949).

[2] J. Labor. a. clin. Med. **32**, 1034 (1947); Lancet **253**, 171 (1947); Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **118**, 1605 (1947).

ein jodometrisches Schnellverfahren vor, das auf der Behandlung der enteiweißten Probe mit Hypobromit-Borat-Lösung und Rücktitration des Bromüberschusses beruht. 1 Atom Stickstoff verbraucht 3 Atome Brom. Harnstoff, $NH_3$ und physiologische Aminoverbindungen sollen vollständig erfaßt werden, während die in Blut nur in Spuren vorkommenden Indolverbindungen unbeeinflußt bleiben. Das Verfahren soll mit der Mikro-KJELDAHL-Methode ausgezeichnet übereinstimmende Resultate liefern.

D. A. FEE, DOLORES CRUGER und H. B. COLLIER[1] bestätigen, daß Harnstoff quantitativ reagiert. Aminosäuren geben aber beträchtlich über 100% liegende Werte, für Kreatinin, Harnsäure oder Adenin dagegen sind die Resultate bedeutend zu niedrig. Im ganzen werden in Blut nur etwa 93—94% der nach KJELDAHL gefundenen N-Werte erhalten. FEE, CRUGER und COLLIER schalten die Fehler aus, indem sie das durch den Bromüberschuß freigemachte Jod photometrieren und es zu den nach der Mikro-KJELDAHL-Methode bestimmten N-Werten in Beziehung setzen.

Man gibt 0,1 ml Blut in 5 ml Enteiweißungsreagens nach ABRAHAMSON (modifiziert), vermischt und filtriert. In einen 25-ml-Meßkolben mit 10 ml Wasser pipettiert man genau 3 ml des klaren Filtrats und 5 ml des Desaminierungsreagenses (19 Teile Borsäure-Fluorid-Gemisch mit 1 Teil Bromlösung, als welche sich Kaliumbromat geeignet erwies, wobei die Stärke des Reagenses so eingestellt wird, daß die Blindprobe im Photometer eine Durchlässigkeit von 35—40% besitzt). Nach einer Wartezeit von genau 2 min fügt man nun 0,2 ml einer 10%igen KJ- und 3 ml einer 18%igen HCl-Lösung zu, verdünnt mit destilliertem Wasser zur Marke, mischt und photometriert. Die Blindprobe wird in gleicher Weise untersucht. Für die Differenz beider Ablesungen sucht man mittels der Eichkurve den N-Wert auf. Die Eichkurve erhält man durch Auftragen der Differenzen photometrischer Ablesungen gegen die wahren, nach dem Mikro-KJELDAHL-Verfahren gewonnenen N-Werte in mg% in einem Koordinatensystem. Auch mit Harnstoff läßt sich so eine Eichkurve erhalten, wobei zu beachten ist, daß man um 5% höhere Werte als bei Blutfiltraten äquivalenten N-Gehalts bekommt.

H. FREYTAG.

TH. LEIPERT[2] empfiehlt folgende Modifikation des Verfahrens von F. RAPPAPORT und F. EICHHORN[3].

Reagenzien: 1. Natriumborat-Pufferlösung: 47 g Borsäure und 38 g Natriumhydroxyd werden mit 500 ml destilliertem Wasser aufgekocht und die Lösung nach dem Erkalten auf 1 l aufgefüllt. 2. Bromlösung: 20 g Kaliumbromid werden in 50 ml Wasser gelöst, die Lösung mit 8 g = 2,5 ml Brom versetzt und nach dem Mischen auf 1 l gebracht. 3. Hybobromitreagens: Unmittelbar vor jeder Untersuchungsreihe mischt man 9 Teile Boratpufferlösung mit 1 Teil Bromlösung.

*Ausführung der Bestimmung*: a) Mit 1 ml Serum. 1 ml Serum wird mit 2 ml Wasser verdünnt und durch 2 ml 20%ige Trichloressigsäure von Eiweiß befreit. 1 ml des Filtrates, entsprechend 0,2 ml Serum, versetzt man in einem weiten Reagensglas mit 0,5 ml 10%iger Natronlauge sowie 5 ml Hypobromitlösung und

[1] J. Labor. a. clin. Med. **34**, 873 (1949).

[2] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 276 (1949).

[3] J. Labor. a. clin. Med. **32**, 1034 (1947).

bestimmt nach 2 min den Hypobromitüberschuß. Hierzu säuert man die mit einigen Krystallen Kaliumjodid versetzte Lösung mit 2 ml 1:1 verdünnter Salzsäure an und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung. Zu jeder Bestimmungsreihe muß ein Leerwert festgestellt werden.

b) *Ausführung mit 0,2 ml Serum oder* (der Fingerbeere entnommenem) *Vollblut*: In ein Zentrifugengläschen gibt man 2 ml dest. Wasser und bläst in dieses mittels einer Capillarpipette 0,2 ml des Blutes oder Serums; die Pipette wird durch Aufziehen und Ausblasen der Flüssigkeit nachgespült. Nach Zusatz von 1 ml 20%iger Trichloressigsäure zentrifugiert man und behandelt 2 ml des klaren Filtrates wie angegeben mit Hypobromitlösung. Die Bestimmung des Leerwertes wird mit 2 ml einer Mischung von 2,2 ml dest. Wasser und 1 ml 20%iger Trichloressigsäure ausgeführt. *Berechnung*: (Leerwert — Versuchswert) × 37,35 = mg% Reststickstoff. Die Ergebnisse stimmen mit den aus 1 ml Serum gewonnenen überein. A. Eichler.

**Zur Bestimmung des Vitamins C im Blutplasma oder Serum, sowie im Vollblut** empfehlen H. F. Michaelis und H. H. Straub[1] ein Verfahren, das auf der Reaktion mit dem Phosphorwolframsäure-Reagens nach Folin beruht. Die Farbe wird mit Hilfe des Photozellen-Colorimeters nach Havemann gemessen.

Zur Durchführung werden 0,3 ml *Serum* oder *Plasma* mit 2,7 ml Wasser verdünnt und anschließend mit 5 ml Folin-Reagens sowie weiteren 8 ml Wasser versetzt. Das ausgefallene Eiweiß wird filtriert (nach gründlichem Mischen und 10 min langem Stehen) und das Filtrat 30 min nach Zugabe des Folin-Reagenses colorimetriert unter Verwendung des Gelbfilters GG 1. Die Küvette hatte eine Schichtdicke von 10 mm. Verwendet man die doppelte Menge Plasma, so findet man die entsprechende Menge Vitamin C. Bei Verwendung größerer Plasmamengen treten infolge des steigenden Eiweißgehaltes Unregelmäßigkeiten auf, die aber durch Anwendung größerer Mengen an Reagens behoben werden können.

Die Mittelwerte lagen bei 20 Untersuchungen zwischen 0,33 und 0,38 mg% Ascorbinsäure bei einer Abweichung von + 0,014 mg%. Ammoniumsalze, Carbonate, Ferrosulfat bis 1 mg%, Rhodanide. Traubenzucker, Citronensäure, Harnsäure, Sauerstoff, Äthylalkohol, Cystin, Cystein, Glutathion, Tyrosin, Casein, Fibrinogen, Glykokoll, Histamin, Adrenalin und Indol stören bei Zugabe in der 10fachen Konzentration nicht.

Für die Bestimmung der Ascorbinsäure im *Vollblut* wird das hämolysierte Blut mit 5 ml Folin-Reagens versetzt und nach 10 min filtriert; das Reagensglas wird 2mal mit Wasser ausgespült und die Spülflüssigkeit mit durch das Filter gegeben. 30 min danach wird die colorimetrische Bestimmung vorgenommen.

Milde Oxydationsmittel, die teilweise oder ganz zu Dehydroascorbinsäure führen, vermindern entsprechend die gefundenen Werte für Vitamin C. E. Baertich.

**Zur fluorometrischen Bestimmung von Nicotinamid in biologischem Material** empfehlen D. K. Chaudhuri und E. Kodicek[2] eine Modifikation der 1947 von E. Kodicek[3] entwickelten Methode. Durch Brom-

[1] Biochem. Z. **319**, 493 (1949).
[2] Biochemic. J. **44**, 343 (1949).
[3] Analyst **72**, 385 (1947).

cyan läßt sich aus Nicotinamid auch ohne Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels bei alkalischer Reaktion ein fluorescierender Körper erzeugen (früher wurde Isobutanol oder Methyläthylketon als Lösungsmittel verwendet). Die Stärke der Fluorescenz ist aber abhängig sowohl von der Bromcyan- als auch von der Natronlauge-Menge. Die günstigsten Verhältnisse liegen vor, wenn man zu der zu untersuchenden Lösung 8 ml 5 n Natronlauge und 4 ml Bromcyanlösung zufügt. Diese wird aus 10%iger NaCN-Lösung und gesättigtem Bromwasser jeweils in der Kälte hergestellt. Das Maximum der Fluorescenz ist nach 30 min erreicht. Das Beersche Gesetz gilt bis zur Konzentration von 0,8 $\gamma$ pro ml.

Um störende, ebenfalls fluorescierende Stoffe zu entfernen, wird die Lösung zuerst mit Salzsäure auf $p_H$ 2 gebracht, ein etwa auftretender Niederschlag zentrifugiert, und dann wird mit 20%iger Natronlauge auf $p_H$ 9,4—9,6 gebracht. Man kocht 30 min im Wasserbad, neutralisiert dann bis $p_H$ 7,2 und führt die Reaktion mit Bromcyan aus, am besten in Gegenwart eines Phosphatpuffers. Eiweiß wird mit 24%iger Metaphosphorsäure gefällt. Die Reaktion wird in gleicher Stärke gegeben von Nicotinsäureamid und Co-Enzym I, wesentlich schwächer von Nicotinsäurethioamid. Aneurin, freie Nicotinsäure, Coramin, Trigonellin, Harnstoff, Folinsäure und Riboflavin stören nicht. Letztere hemmt sogar die Reaktion. Mit der Methode kann auch zwischen freiem und gebundenem Nicotinsäureamid unterschieden werden.

E. Kodicek und D. K. Chaudhuri[1] geben folgende Arbeitsvorschrift für die Bromcyanmethode:

Das Gewebe wird zuerst mit 0,1 n Salzsäure 30 min im Wasserbad erhitzt, dann unter Zusatz von mehr Salzsäure mit Metaphosphorsäure gefällt. Der Extrakt wird sodann 30 min bei $p_H$ 9,5 auf 100° erwärmt und schließlich bei 56° und $p_H$ 6,8 mit 4 ml einer frischen Bromcyanlösung versetzt. Entsprechende Leerwerte ohne Bromcyan bzw. ohne Natronlauge werden mit angesetzt. Nach Zusatz von 8 ml 5 n Natronlauge entwickelt sich innerhalb 45 min eine Fluorescenz, die für Nicotinamid charakteristisch ist. Bis 0,8 $\gamma$/ml ist das Beersche Gesetz erfüllt. Es muß aber beachtet werden, daß gleichzeitig anwesende freie Nicotinsäure die Farbe erheblich vertieft. K. Hinsberg.

**Zur Feststellung von Urobilinogen** untersuchten T. M. Wilson und L. P. Davidson[2] die Anwendbarkeit von Ehrlichs Aldehydreagens (Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in konz. Salzsäure). Die Farbintensität ändert sich, wenn die Konzentration der Salzsäure oder des Dimethylaminobenzaldehyds geändert wird. Falsche positive Resultate sollen entstehen bei Raumtemperatur durch Porphobilinogen, Eiweißderivate, Phenazone und Indole, nach dem Erhitzen durch Phenole, Tryptophan, Phenazetin und Morphin. Mit Salzsäure allein entsteht eine rote Farbe mit Urorosein, Urofuscin, Pyridium, Phenylhydrazin und Oxydationsmitteln, wenn sie dem Urin zugesetzt werden. Die Ehrlichsche Reaktion wird verhindert mit anderen Aldehyden, wie z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd durch Hexamethylentetramin, Albumin, Serum, Mucine, durch einen großen Überschuß von

[1] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 249 (1949).
[2] Brit. med. J. **4611**, 884 (1949).

Säure oder Alkali und gewisse unbekannte Substanzen im Harn. Verdeckt wird die Reaktion durch Indican, Harnstoff, Bilirubin, Sulfonamide und Extrakte aus Senna oder Rharbarber. Es wird der Reaktion nicht der klinische Wert abgesprochen. Es müssen aber folgende Punkte beobachtet werden. Das Reagens muß aus reinster Substanz hergestellt werden und soll in Tropfflaschen aufgehoben sein. Die Reaktion gilt als negativ, wenn keine rote Farbe innerhalb 5 min bei Raumtemperatur oder in 1 min bei 35° auftritt. Tritt eine Farbe unmittelbar nach Zusatz des Aldehydreagenses auf, so soll mit Chloroform extrahiert werden, wird WATSONs Reagens benutzt, so muß Natriumacetat zugefügt werden. Das Reagens darf keinen Alkohol enthalten, weil er unnötig ist und falsche positive Resultate mit Indol auftreten. (Die Arbeit berücksichtigt nicht die neuere deutsche Literatur. Der Referent.) K. HINSBERG.

**Die Morphinbestimmung im Harn** ist nach Versuchen von H. IGLAUER[1] nicht zuverlässig, wenn sie nach dem Verfahren von W. DECKERT[2] in der vereinfachten Ausführung nach SCHIRM[3] ausgeführt wird, d. h. der Extraktrückstand des Essigesters gibt nach Fällung mit Molybdänsäure mit Molybdänvanadinsäure auch dann einen Niederschlag, wenn der Harn eiweißreich war. Man arbeitet besser nach AUTHENRIETH[4] und benutzt den gesamten Tagesurin, aus dem der Harnstoff und Verunreinigungen mit Alkohol und Äther entfernt werden. Mit Chloroform-Alkohol wird das Morphin in Substanz gewonnen und durch Aufnehmen in Amylalkohol und Ausschütteln mit Schwefelsäure wird das Morphin gereinigt und kann durch verschiedene Farbreaktion oder durch Kuppeln mit Diazobenzolsulfosäure bestimmt werden. Positive Ergebnisse nach DECKERT können mit der Methode AUTHENRIETH kontrolliert werden. K. HINSBERG.

**Über den Nachweis narkotisch wirkender Substanzen in biologischem Material** haben R. FISCHER und L. CHALUPA[5] Untersuchungen ausgeführt, bei denen *besonderer Wert auf die Reinigung* nach der Extraktion und Trennung gelegt wurde. Die zur nachfolgenden Identifizierung benötigten Daten sind für die reinen Substanzen und deren Identifikationsderivate in ausführlichen Tabellen wiedergegeben. Die Untersuchungen erstrecken sich sowohl auf Barbitursäurederivate und andere Schlafmittel als auch auf Alkaloide und Morphin aus Harn, Liquor, Blut, Leber und Muskel sowie Darm und Darminhalt. Für die besonderes Interesse bietende Reinigung wurden *Fasertonerde* nach G. HESSE[6], *Aluminiumoxyd* „MERCK" und *Magnesiumoxyd* als geeignet befunden. Die Alkaloid-Extraktionsmittel Äther und Chloroform können als solche

[1] Z. angew. Chem. **61**, 412 (1949).
[2] Diese Z. **112**, 241 (1938).
[3] Dtsch. Apothekerztg. **55**, 106 (1940).
[4] AUTENRIETH-BAUER: Die Auffindung der Gifte. 6. Aufl., S. 141. Leipzig und Dresden: Steinkopf.
[5] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 257 (1949).
[6] HESSE, G.: Adsorptionsmethoden in chemischen Laboratorien (1943).

nur in wenigen Fällen auch als Lösungsmittel bei der Extraktion Verwendung finden, da aus diesen Lösungsmitteln häufig das zu reinigende Alkaloid statt der Verunreinigungen adsorbiert wird („positive Adsorption"). Aus dem gleichen Grunde scheidet Kohle als Adsorbens für alle Extraktionsmittel aus. Als allgemein brauchbar wird Äther mit 10% Alkohol, Chloroform mit 10% Alkohol und Aceton mit 10% Alkohol bezeichnet. Auch reines Aceton, Methyl- und Äthylacetat ist meist geeignet, nur das Alkaloid Dilaudid wird daraus an Magnesiumoxyd teilweise adsorbiert. Die bei der Extraktion getrennt erhaltenen Extrakte der Alkaloide, Schlafmittel und des Morphins werden auch getrennt gereinigt, wobei die Extrakte vor der Reinigungsbehandlung zweckmäßig mittels Natriumsulfat getrocknet werden.

Bezüglich der sehr ausführlichen weiteren Angaben muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. A. Eichler.

**Bestimmung des Metallgehaltes von biologischem Material.** Eine Methode zur *colorimetrischen Bestimmung des Kaliums* wird von M. A. M. Abul-Fadl[1] beschrieben. Das Kalium wird in der üblichen Weise mit Natriumkobaltnitritreagens gefällt, und die alkalische Lösung des Kobaltsalzes hat die Fähigkeit, in Gegenwart von Glycin oder Alanin das Phenolreagens von Folin und Ciocalteu (Phosphormolybdänsäure-Phosphorwolframsäure-Phenolreagens) zu reduzieren. Die entstehende blaue Farbe ist direkt proportional dem Kobaltgehalt. Zwischen 0,3 und 0,5 m Glycinlösung entsteht ein Farbmaximum, welches bei 37° nach 10—15 min erreicht ist, und dann fast 24 Std unverändert bestehenbleibt.

Man fällt 0,2 ml Serum bzw. Kaliumstandardlösung tropfenweise mit 0,5 ml filtriertem Kobaltnitritreagens[2], fügt nach 45 min 1 ml Wasser zu und zentrifugiert. Der Niederschlag wird erst mit 2 ml Wasser, dann mit 5 ml 70%igem Äthanol gewaschen und schließlich nach Zusatz von 2 ml Wasser mit 1 ml 7,5%iger Glycinlösung und 1 ml 25%iger Sodalösung gemischt und darauf 1 ml Phenolreagens zugesetzt. Man stellt 10—15 min in ein Wasserbad von 37°, kühlt dann auf Raumtemperatur, füllt auf 6 ml auf und colorimetriert mit Rotfilter.

Die Farbe ist wesentlich intensiver als mit dem Cholinferrocyanidreagens. Mit der Flammenphotometrie werden dieselben Werte erhalten und Kaliumzusätze quantitativ wiedergefunden. K. Hinsberg.

Zur *Kaliumbestimmung* in *biologischem* und *landwirtschaftlichem Material* empfiehlt J. Tinsley[3] ein nephelometrisches Verfahren, das auf der Fällung als Kaliumkobaltnitrit beruht. Eine zur Messung geeignete stabile Trübung erhält man durch Fällung aus einer Lösung, die Methylalkohol, Propylenglykol und Glycerin enthält. Man arbeitet am besten bei 15° C. Anwesendes Ammonium-Ion wird mit Natriumhypochlorit unschädlich gemacht. Natriumhypochlorit selbst beeinflußt die Kaliumbestimmung nicht. Auch Calcium, Magnesium, Phosphat, Sulfat, in ge-

[1] Biochemic. J. 44, 282 (1949).

[2] Vgl. Kramer, B., u. F. F. Tisdall: J. of biol. Chem. 48, 223 (1921); vgl. diese Z. 74, 157 (1928).

[3] Analyst 74, 167 (1949).

wissen Grenzen auch Essigsäure, Trichloressigsäure und Natriumperchlorat stören nicht. Von sehr wesentlicher Bedeutung für die Reproduzierbarkeit der Kaliumwerte ist die vollständige Abwesenheit von Krystallkeimen in der Lösung des Reagenses.

*Ausführung*: Die *Natriumkobaltnitritlösung* enthält 20 g Natriumkobaltnitrit und 20 g Natriumnitrit in 100 ml. Man läßt die Lösung 3—4 Tage stehen und filtriert sie dann durch ein sehr feinporiges Filter, am besten ein Kollodiumfilter, um sie von Krystallkeimen zu befreien (Einzelheiten im Original). Vor Gebrauch mischt man 1 Raumteil der Lösung mit 9 Raumteilen einer Mischung, welche 5 Raumteile Methylalkohol, 3 Raumteile Propylenglykol und 1 Raumteil Glycerin enthält.

Zur Durchführung der Messungen im Mikromaßstab dienen Glasröhren von 70 mm Länge und 14 mm Durchmesser; Makrobestimmungen werden in Röhren von 150 mm Länge und 18 mm Durchmesser ausgeführt. Man verwendet für Mikrobestimmungen 1—1,2 ml Probelösung und 1,5—1,8 ml Reagens, für Makromessungen 4 ml Probe und 6 ml Reagens. Ist Ammonium zugegen, so gibt man von vornherein 1 bzw. 4 Tropfen 1%iger NaClO-Lösung. Vor Zugabe der Reagenslösung werden die mit der Probe beschickten Röhren im Thermostaten auf 15° gebracht. Die Reagensmischung beläßt man ebenfalls 5—10 min lang im Thermostaten. Dann erfolgt die Reagenszugabe zur Probelösung rasch aus einer Pipette mit weiter Öffnung. Man mischt mit einem unten flachgedrückten Glasstab gut durch, beläßt die Röhren noch 15—30 min im Thermostaten und mißt dann die Trübung mit einem geeigneten Trübungsmesser (z. B. dem photoelektrischen Absorptiometer von Spekker) mit Rotfilter. In jede Versuchsreihe werden Leerversuche ohne Kalium eingeschaltet. Der Kaliumgehalt wird Eichkurven entnommen, die mit KCl-Lösungen von bekanntem Gehalt angefertigt werden.

Das Verfahren ist zur Kaliumbestimmung in Bodenextrakten und in trichloressigsauren Filtraten von Blut und Milch geeignet. Die Ergebnisse weichen von dem maßanalytischen Kobaltnitritverfahren um nicht mehr als 5% ab. U. Feldmann.

H. Schaefer[1] bestimmt den *Kaliumgehalt* von *Blutserum* oder *Harn* durch Titration des Kaliumkobalt(III)-nitritniederschlages mit 0,01 Permanganatlösung.

*Bestimmung im Serum:* Man versetzt 1 ml Serum im Zentrifugenglas tropfenweise unter Umrühren mit 2 ml frisch bereitetem Kobaltnitrit-Reagens, verdünnt nach ¾ Stunden mit 2 ml Wasser, zentrifugiert mit mindestens 3000 Umdrehungen in der Minute, saugt die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit sorgfältig ab, ohne den Niederschlag aufzurühren und wäscht mit je 3 ml Wasser, bis die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Dann versetzt man mit 5 ml 0,01 n $KMnO_4$-Lösung und 1 ml 20% iger Schwefelsäure, erwärmt unter Rühren im siedenden Wasserbad, fügt 0,01 n Oxalsäurelösung bis zur Entfärbung der Flüssigkeit zu und titriert mit 0,01 n $KMnO_4$-Lösung zurück, bis die rote Farbe 1 min bestehenbleibt. Berechnet wird mit dem theoretischen Faktor 6,5.

Erythrocyten haben einen um eine Zehnerpotenz höheren Kaliumgehalt als das Serum, daher liefert schwach hämolysiertes Serum absolut unbrauchbare Werte.

*Bestimmung im Harn:* Man verdünnt 0,2—0,5 ml Harn im Zentrifugenglas mit Wasser auf 2 ml, fällt mit 1 ml Reagens, läßt ½ Std stehen und verfährt weiter wie bei Serum mit dem Unterschied, daß man 0,02 n $KMnO_4$-Lösung zur Titration verwendet.

[1] Fortschr. Diagn. u. Ther. **1**, H. 4, 4 Seiten (1949).

Bei genauen Bestimmungen sind Korrekturen an dem Permanganatverbrauch für jene Menge anzubringen, die zur Anfärbung der Flüssigkeit notwendig sind.
A. KURTENACKER.

Für die *Cadmiumbestimmung in biologischem Material* und *in Nahrungsmitteln* empfehlen R. L. SHIRLEY, E. J. BENNE und E. J. MILLER[1] eine Verbesserung des Dithizonverfahrens[2,3,4]. Verfasser schlagen vor, aus der schwach sauren Lösung ($p_H$ 2—2,3) Kupfer- und Quecksilber-Ionen sowie den größten Teil der Kobalt- und Nickel-Ionen durch Extraktion mit dithizonhaltigem Tetrachlorkohlenstoff abzutrennen. Wird die wäßrige Phase nun ammoniakalisch gemacht ($p_H$ 8,5—9) und Dimethylglyoxim hinzugegeben, so können weitere Anteile an Nickel und Kobalt als Dimethylglyoximkomplexe durch Extraktion mit Chloroform entfernt werden. Aus der wäßrigen Lösung, die durch Zugabe von Natriumhydroxyd auf einen Alkaligehalt von etwa 5% gebracht wurde, wird nun das Cadmium mit einer Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Noch in der wäßrigen Lösung verbliebene Nickel- und Kobaltdimethylglyoximverbindungen werden unter den gewählten Bedingungen nicht zersetzt und gehen nicht in die Dithizonlösung über. Die Lösung des Cadmiumdithizonats in Tetrachlorkohlenstoff dient zur colorimetrischen Bestimmung.

Sie besitzt bei 515 m$\mu$ ein ausgeprägtes Maximum. Die Lösungen von Dithizon und von Cadmiumdithizonat in $CCl_4$ sind lichtempfindlich. Einwirkung von direktem Sonnenlicht muß unbedingt vermieden werden. Beim Arbeiten mit leicht angefärbten Glasgeräten („amber" oder „low actinic glass") ist bei diffusem Tageslicht innerhalb einer Zeitspanne von 30 min keine Zersetzung dieser Verbindungen festzustellen.

Schwermetalle (Zn, Pb, Cu, Hg, Co, Ni) beeinträchtigen die Cadmiumbestimmung nicht, selbst wenn ihr Gehalt ein Vielfaches der Cadmiumkonzentration beträgt. Bei der Analyse animalischen und pflanzlichen Materials wurde zugesetztes Cadmium quantitativ wiedergefunden, die Abweichung von den theoretischen Werten betrug höchstens $\pm$ 0,1 $\gamma$. Größere Abweichungen beruhen nicht auf Verlusten infolge Verdampfens bei der Veraschung, wie von anderen Autoren[3,4] vermutet wurde. Nach Auffassung der Verfasser sind diese Fehler auf die Schwierigkeit zurückzuführen, das Cadmium aus den säureunlöslichen, relativ großen Ascheanteilen vollständig auszulaugen.

Zur *Bestimmung von Wismut in biologischem Material* hat E. P. LAUG[5] die colorimetrische Methode mittels Dithizon weiter entwickelt. Wie bei anderen Dithizonmethoden kommt es auch bei der Wismutbestimmung

[1] Analytic. Chemistry **21**, 300 (1949).
[2] FISCHER, H., u. G. LEOPOLDI: Mikrochim. Acta **1**, 30 (1937); vgl. diese Z. **118**, 432 (1939/40).
[3] CHOLAK, J., u. D. M. HUBBARD: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 333 (1944).
[4] KLEIN, A. K., u. H. J. WICHMANN: Assoc. Official Agr. Chem. **28**, 257 (1945).
[5] Analytic. Chemistry **21**, 188 (1949).

darauf an, andere störende Ionen durch geeignete Maßnahmen auszuschalten. D. M. HUBBARD[1] hatte vorgeschlagen, das Wismut vor der eigentlichen Bestimmung mit Dithizon von anderen Salzen durch Schwefelwasserstoffällung zu trennen. Diese Methode ist ziemlich umständlich. Derselbe Autor hat daher kürzlich empfohlen, das Wismut direkt mit Dithizon in Gegenwart von Ammoniumcitrat in verdünntem Alkali zu extrahieren[2]. Dieses Verfahren eignet sich wohl für die Wismutbestimmung in Urin und Blut, jedoch ist seine Anwendung unangebracht für biologisches Material mit hohem Phosphatgehalt. Diese Schwierigkeit umgeht LAUG durch Extraktion des Wismuts in essigsaurer Lösung bei $p_H$ 2,5 und durch Ersatz des für Dithizon üblichen Lösungsmittels Tetrachlorkohlenstoff durch Chloroform. Nach LAUG gestaltet sich der Analysengang wie folgt:

Das Untersuchungsmaterial wird im Muffelofen bei 500° trocken verascht und in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Diese Lösung oder ein aliquoter Teil derselben wird mit Wasser verdünnt. Dann gibt man Eisessig hinzu und stellt das $p_H$ auf 2,5 ein. Wismut wird durch wiederholte Extraktion mit einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Unter diesen Bedingungen wird kein Blei aufgenommen, wohl aber noch Kupfer und Zink. Die Metalldithizonate werden erst mit verdünnter Salpetersäure gewaschen und dann mit Kaliumbromid enthaltender Salpetersäure behandelt. Das Wismut geht dabei über in die wäßrige Phase als komplexes Bromidsalz[3]. Bei Einstellen der wäßrigen Lösung auf $p_H$ 9,5 wird der Wismut-Bromidkomplex wieder gespalten, und das Wismut kann mit einer Lösung von Dithizon in Chloroform extrahiert werden. Die Farbintensität der Chloroformlösng als Maßstab des Wismutgehaltes wird im Photometer bei 490 m$\mu$ gemessen und aus einer Eichkurve oder -tabelle der Wismutgehalt errechnet.

Zur *Bestimmung des Serumeisens* empfehlen J. FITZPATRICK und K. W. HOWELLS[4] die Umsetzung der mit Hydrazinsulfat reduzierten Probe mit *Eisen(III)-cyanid.*

Der Eisen(II)-eisen(III)-cyanidkomplex ist im Überschuß des Reagenses löslich. Die Farbe des Komplexes zusammen mit der gelben des Ferricyanids ergibt eine grüne Mischfarbe, deren blaue Komponente dem Eisengehalt proportional ist. Die Grünfärbung erreicht nach 15 min ihr Maximum und ist dann während weiterer 2 Std stabil. Erst nach 3—4 Std bewirkt Hydrazin allein eine Grünfärbung der sauren Eisen (III)-cyanidlösung.

Calcium, Blei, Arsen, Sulfate, Phosphate, Chloride stören nicht. Zink und Kupfer stören nur, wenn sie die übliche Konzentration im Serum überschreiten. Oxalat verhindert die Farbbildung vollständig. Daher eignet sich Oxalatplasma nicht zur Bestimmung des Eisens nach dieser Methode.

Variierung der Ferricyanidkonzentration von 5%—20% verursacht praktisch keine Änderung der Ablesung, ebenfalls sind geringe Unterschiede in dem Hydrazinsulfatgehalt ohne Bedeutung.

---

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 343 (1939).
[2] Analytic. Chemistry **20**, 363 (1948).
[3] LAUG, E. P., and K. W. NELSON: J. Assoc. Official Agr. Chem. **21**, 481 (1938).
[4] J. clin. Path. **2**, 290 (1949).

Methode: Zu 4 ml Serum gibt man 2 ml 5%iger Salzsäure und läßt den Ansatz 2 Std bei 37° stehen. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur werden 2 ml 20%ige Trichloressigsäure zugefügt. Dann läßt man am besten über Nacht, aber mindestens 1 Std stehen und zentrifugiert bei 2500 Touren/min 15 min lang. In ein Reagensglas pipettiert man 4 ml des klaren Zentrifugats. In dieses Reagensglas sowie in ein weiteres für den Blindansatz, das bereits 2 ml Wasser, 1 ml 5%ige Salzsäure und 1 ml 20%ige Trichloressigsäure enthält, gibt man 1 ml 1%ige Hydrazinsulfatlösung, schüttelt um und läßt 5 min stehen. Zu beiden Gläsern werden darauf 1 ml 10%ige $K_3Fe(CN)_6$-Lösung und 4 ml Wasser gegeben. Nach 15 min wird mit Rotfilter colorimetriert.

Eine Eichkurve erhält man aus Ansätzen mit 0,0—10 $\mu$g Eisen in 4 ml Wasser, zu denen 1 ml 1%ige Hydrazinsulfatlösung, 1 ml 10%ige Ferricyanidlösung und 4 ml Wasser hinzugegeben wurden.

Die maximale Abweichung vom theoretischen Wert der nach dieser Methode erhaltenen Eisenwerte betrug + 1,2% bzw. — 6,0%, wie aus den Analysendaten von 9 Zugabeversuchen hervorgeht. K. Gaede.

Die colorimetrische Bestimmung von *Serumeisen* gelingt nach F. F. Jones[1] mit *Kaliumrhodanid*, wenn das gebildete Ferrirhodanid mit Äther extrahiert wird und die ätherische Lösung entsprechend konzentriert wird. Äther ist allen anderen organischen Lösungsmitteln vorzuziehen.

1,5 ml hämoglobinfreies Serum werden mit 4,5 ml Wasser und 6,0 ml n Salpetersäure gefällt und 5 ml Zentrifugat mit 1,6 ml 3 n Kaliumrhodanidlösung versetzt. Die Mischung wird 3mal mit dem 3fachen Volumen Äther extrahiert, wobei nur unwesentliche Eisenspuren in der wäßrigen Lösung zurückbleiben. Die ätherische Lösung wird auf genau 5 ml eingedampft, die Extinktion gemessen und der Eisengehalt aus einer Eichkurve entnommen. Die Übereinstimmung mit der Methode nach Moore[2] ist gut, zugesetzte Eisenmengen werden mit einem Fehler von ± 2% wiedergefunden.

Bei der Bestimmung des *Eisengehaltes im Blut-Serum mit o-Phenanthrolin* entstehen nach S. L. Tompsett und R. A. McAllister[3] bei Zimmertemperatur irreguläre Werte, während bei 37° die Farbentwicklung gleichmäßiger reproduzierbar ist.

Man nimmt 4 ml Serum und 2 ml 1,2%ige Salzsäure und beläßt mindestens 1 Std im Brutschrank bei 37°. Nach dem Abkühlen wird mit 2 ml 20%iger Trichloressigsäure gefällt, zentrifugiert und filtriert. Das Filtrierpapier muß mit Salzsäure gewaschen sein. Zu 4 ml Filtrat gibt man 1 ml gesättigte Na-Acetatlösung und 1 ml gepufferte Hydrazinsulfatlösung, weiter 1 ml 0,1%ige wäßrige Phenanthrolin-Lösung und 3 ml Wasser. Man stellt dann 1 Std in einen Brutschrank von 37° und bestimmt die Farbe mit einem grünen Filter.

Es werden so 60—105 $\gamma$% Eisen im Serum gefunden und Zusatzmengen zwischen 58 und 146 $\gamma$ zu 95—112 % wiedergefunden. Bei der beschriebenen Methode bleibt etwa vorhandenes Haemoglobin-Eisen unextrahiert. Die Hydrazinsulfatlösung ist 1%ig in 2 m Acetatpuffer von $p_H$ 4,5 und muß frisch bereitet sein.

[1] Analyt. Chemistry **21**, 1216 (1949).

[2] Moore, C. V., W. R. Arrowsmith, J. J. Quilligan, u. J. T. Read: J. Clin. Invest. **16**, 613 (1937).

[3] Analyst **74**, 315 (1949).

Zur Bestimmung von *Serumkupfer* wird von J.C. ROBINSON[1] eine einfache Methode angegeben, die darauf beruht, daß man direkt im Serum einen gefärbten Kupferkomplex mit Diäthyldithiocarbamat erzeugt, welcher in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Empfohlen wird Isoamylalkohol. Das im biologischen Material hauptsächlich störende Eisen kann durch Zusatz von Natriumpyrophosphat bei alkalischer Reaktion ausgeschaltet werden. Kobalt und Nickel kommen nur in sehr geringen Mengen vor und geben nur $^1/_{20}$ bis $^1/_{30}$ der Farbtiefe des Kupferkomplexes.

Die Methode wird ausgeführt, indem man 1 ml Serum mit 0,2 ml gesättigter Natriumpyrophosphatlösung mischt, 0,04 ml 10—12%iges Ammoniumhydroxyd zufügt und dann 0,2 ml 2%ige Natriumdiäthylcarbamatlösung. Nach 1 Std extrahiert man mit 3 ml Amylalkohol durch 15 min langes mechanisches Schütteln, zentrifugiert, entnimmt den klaren Amylalkohol und mißt die Extinktion bei 440 m$\mu$. Das BEERsche Gesetz gilt bis zu einem Gehalt von 2 $\gamma$ Kupfer pro ml, wobei eine Extinktion von rund 0,11 gefunden wird. Bei Männern finden sich 92 $\gamma$% bei Frauen 104 $\gamma$% im Mittel. Die physiologische Schwankungsbreite ist ziemlich groß, bei chronischer infektiöser Anämie steigt bei Männern der Kupfergehalt auf 162 $\gamma$% mit einer Schwankungsbreite von 124—208 $\gamma$. K. HINSBERG.

**Zum Nachweis und zur Bestimmung geringer Mengen von Antistin** — [2-(N-Phenyl-N-benzyl-amino-methyl-)-imid-azolin] — *in biologischem Material* kuppeln M. PANTLITSCHKO, H. BENGER und J. SCHMID[2] in neutraler oder schwach saurer Lösung mit p-Nitrophenyl-diazoniumchlorid zu einer braunen Verbindung, deren Farbe nach Zusatz von Salzsäure in Violett übergeht. Die Intensität der Farbe erreicht erst nach längerer Zeit ein Maximum, auch ist sie etwas von der Säurekonzentration abhängig. Bei Verwendung von Mikroküvetten lassen sich noch 0,5 $\gamma$/ml, bei 1 cm-Kuvetten noch 2,5 $\gamma$/ml bestimmen. Die Spezifität der Reaktion ist für klinische Zwecke hinreichend gewährleistet.

*Ausführung der Bestimmung*: Herstellung von p-Nitrophenyl-diazoniumchloridlösung. 2 ml einer 1%igen Lösung von p-Nitranilin in n Salzsäure werden unter Kühlung mit 2 ml 1%iger Natriumnitritlösung gemischt. Nach 2 min setzt man 2 ml 5%ige Harnstofflösung zu und füllt nach 10 min auf 20 ml auf. Das Reagens ist bei Zimmertemperatur einigen Stunden haltbar.

4 ml Serum oder hämolysiertes Vollblut werden in einem Mikro-Extraktionsgefäß nach BARRENSCHEEN mit 0,5 g wasserfreiem Natriumcarbonat p. A. versetzt und 2 Std mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft, der Rückstand mit 2 ml Wasser aufgenommen und mit 2 ml p-Nitrophenyl-diazoniumchloridlösung versetzt. Man läßt 30 min bei Zimmertemperatur stehen und säuert dann mit 1 ml konzentrierter Salzsäure an. Eine etwa auftretende leichte Trübung kann mit Äther ausgeschüttelt werden. Dann mißt man im PULFRICH-Stufenphotometer mit Filter S 53 bei einer Schichtdicke von 1 cm die Extinktion; der Antistingehalt ergibt sich aus einer aufgestellten Eichkurve oder der daraus abgeleiteten Formel 8,5 . E = mg% Antistin.

A. EICHLER.

---

[1] J. of biol. Chemistry **179**, 1103 (1949).

[2] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 289 (1949).